PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 14. 15. Juli 1914. Redaktionsschluß für No. 15 am 18. Juli 1914. 15. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

S. Dushman, Bestimmung von e/m aus Messungen von Thermionenströmen. S. 681.

E. v. Schweidler, Über die Ionisierung in einem geschlossenen Gefäße infolge der Eigenstrahlung der Wand. S. 685.

B. Pogány, Über einige Widerstandsmessungen und optische Messungen an dünnen Platinschichten. S. 688.

R. Ladenburg, Die Methode von Mandelstam-Ubisch zur Bestimmung der Dämpfung der Eigenschwingungen leuchtender Dämpfe. S. 690.

A. J. Dempster, Über die Theorie der schwarzen Strahlung. S. 694.

W. H. Keesom, Die chemische Konstante und die Anwendung der Quantentheorie nach der Methode der Eigenschwingungen auf die Zustandsgleichung eines idealen einatomigen Gases. S. 695.

I. W. Cederberg, Über eine exakte Dampfdruckberechnungsmethode. S. 697.

K. Honda, Über die magnetische Umwandlung und ihre Nomenklatur. S. 705.

L. Föppl, Über die Stabilität des Bohrschen Atommodelles. S. 707.

A. Johnsen, Die Massengitter des Kalkspates. S. 712.

H. Rohmann, Die Röntgenspektren einiger Metalle. S. 715.

N. Uspenski, Lochkamera für Röntgenstrahlen. S. 717.

A. Boltzmann, Die Verwendung getonter Photometerschirme zur Herstellung der sogenannten Kontrastwirkung in Photometern und als photometrisches Schwächungsmittel. S. 718.

H. Schmidt, Zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Chlors. S. 720.

Personalien. S. 720.

Gesuche. S. 720.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bestimmung von e/m aus Messungen von Thermionenströmen. (Determination of e/m from Measurements of Thermionic Currents.)

Von Saul Dushman[1]).

In einer jüngst erschienenen Arbeit über die Wirkung von Raumladungen und Gasresten auf Thermionenströme im hochgradigen Vakuum[2]) hat Herr Langmuir dargetan, daß die Stärke der aus einer metallischen Oberfläche austretenden Thermionenströme

a) durch die Temperatur,
b) durch die Raumladung

begrenzt wird.

Bei einer gegebenen Potentialdifferenz zwischen den Elektroden nimmt die Stärke des aus der erhitzten Kathode hervorgehenden Stroms mit der Temperatur in Gemäßheit der Richardsonschen Gleichung

$$i = A\sqrt{T}\,e^{-b/T} \qquad (1)$$

zu.

Oberhalb einer gewissen Temperatur wird indessen diese Stromstärke infolge einer durch die emittierten Elektronen hervorgerufenen Raumladung konstant. In der genannten Arbeit ist gezeigt worden, daß der Wert dieser Grenzstromstärke sich mit der Potenz $^3/_2$ der Potentialdifferenz ändert, und daß im Falle eines erhitzten Fadens in einer konzentrischen zylindrischen Anode (von unendlicher Länge)

$$i = \frac{2\sqrt{2}}{9}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{V^{3/2}}{r} \qquad (2)$$

ist, wo i die auf die Längeneinheit des Fadens bezogene Thermionenstromstärke und r der Halbmesser der Anode ist.

Die Form dieser Gleichung legte den Gedanken nahe, daß sich dies als ein gutes Verfahren zur Bestimmung des Verhältnisses der elektrischen Ladung der Elektronen zu ihrer Masse, e/m, erweisen könnte. Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse von Versuchen, die ich ausgeführt habe, um die Gültigkeit der Gleichung (2) zu prüfen.

Beschreibung des Apparates.

Um die Gleichung (2) auf den Fall einer unendlich langen Anode anwenden zu können, wurde diese nach dem Schutzringsystem zwischen zwei andere Anoden eingeschaltet. Ein 15 cm langer und 0,25 cm starker Wolframfaden wurde in der Mitte einer etwa 7 cm weiten und 36 cm langen Glasröhre gehalten (siehe Fig. 1). Der zur Erhitzung des Fadens erforderliche Strom wurde durch einen besonderen Draht von oben her eingeleitet; da-

1) Auszug aus einer demnächst in Phys. Rev. erscheinenden Veröffentlichung. Vorgetragen in der Sitzung der Am. Phys. Soc. am 29. Nov. 1913; siehe Phys. Rev. (2) **3**, 65. 1914.

2) Diese Zeitschr. **15**, 348, 516, 1914.

durch wurde ein etwaiges, durch die Erwärmung bewirktes Nachlassen der Spannung vermieden, die seitens der Feder ausgeübt wird. Die Anode bestand aus drei Molybdänzylindern von 2,54 cm Durchmesser, die aus ungefähr 0,37 mm starkem Blech hergestellt worden waren. Die beiden Ränder des Bleches wurden so aneinandergelegt, daß das Blech einen Zylinder bildete, und dann wurde ein kräftiger Molybdänstreifen außen auf den Zylinder aufgenietet, so daß er

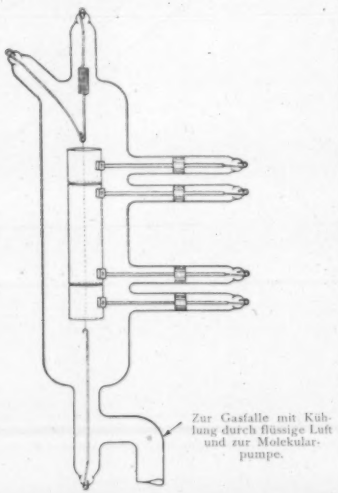


Fig. 1.

die Ränder dicht zusammenhielt. Gleichzeitig wurden diese Streifen so angebohrt und zurechtgeklopft, daß sie an 2,5 mm starke Molybdänstäbe paßten. Diese letzteren wurden in den Seitenarmen durch Molybdänfedern starr festgehalten. Die äußeren Anoden waren je 2,54 cm lang, während die mittlere 7,62 cm lang war. Die Verbindungen durch das Glas hindurch wurden mit Hilfe von Platinzuleitungen hergestellt.

Die in Fig. 1 dargestellte Röhre wurde durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle mit weiter Bohrung an eine Gaedesche Molekularpumpe angeschlossen. Diese letztere war mit einer Gaedeschen Trommel-Ölpumpe und der Vorpumpe (Druck etwa 1 cm) in Reihe geschaltet.

Zwischen die Molekularpumpe und die Ölpumpe wurde ein Mac Leod-Manometer eingeschaltet, ferner ein Hahn, der durch ein Phosphorpentoxydrohr mit der Atmosphäre verbunden war, um trockene Luft in die Vakuumröhre einzulassen, ehe die Molekularpumpe angehalten wurde.

Mit Hilfe eines elektrisch geheizten Ofens, der über sie herabgesenkt wurde, konnte die Röhre bei einer Temperatur von 350° C ausgepumpt werden.

Das erreichbare Vakuum.

Eine besondere Untersuchung, deren Ergebnisse demnächst in einer besonderen Arbeit veröffentlicht werden sollen, hat ergeben, daß man, um ein sehr hochgradiges Vakuum zu erhalten, selbst bei der Molekularpumpe eine Gasfalle mit Kühlung durch flüssige Luft zwischen die auszupumpende Röhre und die Pumpe einschalten und außerdem die Röhre mindestens eine Stunde lang auf mehr als 300° C erhitzen muß. Auf diese Weise wird der in den Glaswänden absorbierte Wasserdampf viel rascher beseitigt, und die Gasfalle mit Kühlung durch flüssige Luft verhindert, daß Dampf vom Hahnfett und andere kondensierbare Gase zurückdiffundieren. Bei einem Druck von ungefähr 0,01 mm auf der Seite der Vorpumpe ist es auf diese Weise möglich, in der Röhre ein Vakuum zu erhalten, das sicherlich unterhalb 2×10^{-7} mm liegt.

Herstellung der Anoden.

Um die Raumladungseffekte zu erhalten muß man die Anoden gründlich von okkludierten Gasen und flüchtigen Oxyden befreien. Dies wurde bei den vorliegenden Versuchen in der Weise bewerkstelligt, daß die Anoden mit Elektronen hoher Geschwindigkeit bombardiert wurden, während die Röhre an der Pumpe saß. An die Elektroden wurde mittels eines Umformers eine Spannung angelegt, die sich zwischen 1000 und 5000 Volt bewegte; dabei wurde der Faden auf so hoher Temperatur gehalten, daß eine Thermionenstromstärke erreicht wurde, die irgendwo zwischen 50 und 200 Milliamp. lag. Unter der Einwirkung des Elektronenbombardements bei hoher Spannung wurde die Temperatur der Anoden auf 1000° C gesteigert (helle Rotglut bis Gelbglut), und die in dem Metall enthaltenen Gase wurden allmählich beseitigt. Diese fortschreitende Reinigung von den Gasen war von einem Verschwinden des blauen Glimmlichts begleitet, das stets das Vorhandensein einer positiven Ionisation anzeigt, sowie von einer entsprechenden Zunahme in der Stärke der Therm-

ionenströme, die bei einer gegebenen Temperatur tatsächlich von dem Faden ausgesandt wurden.

Verfahren zur Bestimmung der Temperatur des Fadens.

Die Temperaturen des Fadens wurden auf Grund der Beziehung

$$T = \frac{11230}{7{,}029 - \log_{10} H}$$

bestimmt[1]), wo H die wahre Helligkeit des Fadens in internationalen Kerzenstärken per cm² projizierter Fläche ist. Eine besondere photometrische Messungsreihe lieferte die Beziehung zwischen H und der durch den Faden fließenden Stromstärke, so daß man einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen letzterer und der Temperatur der erhitzten Kathode erhielt.

Experimentelle Beobachtungen.

Sowohl vor als auch während des Entgasungsprozesses der Anoden wurden Beobachtungen über die Stärke der Thermionenströme angestellt, die mit niedrigen Spannungen (20 bis 100 Volt) zu erreichen waren. Diese Stromstärken wurden nur an der mittleren Anode gemessen. Ganz zu Anfang war die Elektronenemission sehr gering, nachdem aber die Anoden auf eine hohe Temperatur erhitzt worden waren und Gas entbanden, war die Zunahme der Elektronenemission beträchtlich. Beispielsweise stieg bei 2130° K die beobachtete Stromstärke von 0,08 auf 2,30 Milliamp., während sie bei 2210° K von 0,1 auf 18 Milliamp. stieg; ähnliche Ergebnisse wurden bei anderen Temperaturen erhalten.

Diese Beobachtungen lassen sich am leichtesten auf Grund der Langmuirschen Theorie einer Oberflächenschicht deuten. Nach dieser Theorie beruht die Wirkung von Gasen, die Elektronenemission zu verändern, auf der Bildung unbeständiger Verbindungen an der Oberfläche des Drahtes. In den bisher beobachteten Fällen setzt die Gegenwart der Verbindung die Elektronenemission herab. In welchem Umfange die Oberfläche von der Verbindung bedeckt wird, hängt davon ab, wie schnell sich die Verbindung bildet, und wie schnell sie von der Oberfläche entfernt wird. Nun entbinden selbst Elektronen geringer Geschwindigkeit Gas aus der Anode, wenn sie auf diese auftreffen. Wenn die Pumpe nicht imstande ist, das Gas so schnell zu beseitigen, wie es entbunden wird, ist die Geschwindigkeit, mit der die Schicht auf der Oberfläche der Kathode gebildet wird, größer als jene, mit der sie vernichtet wird, und infolgedessen nimmt die Elektronenemission ab. Das zeigte sich auffällig bei den vorliegenden Versuchen während der Behandlung mit hohen Spannungen. Das während eines Zeitraumes von nur wenigen Minuten entbundene Gasvolumen war so groß, daß die Elektronenemission sehr rasch auf einen kleinen Bruchteil ihres Anfangswertes abnahm. Erst gegen das Ende der Behandlung mit hoher Spannung blieben die Thermionenstromstärken ziemlich stetig und zeigten damit an, daß wenig oder kein Gas entbunden wurde, und erst, als dieser Zustand erreicht war, wurden irgendwelche Raumladungseffekte beobachtet. Diese Erscheinungen werden am besten durch die in Fig. 2 wiedergegebenen

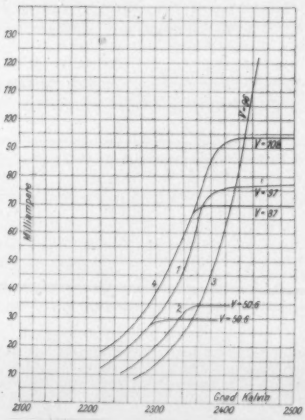


Fig. 2.

Kurven veranschaulicht. In Kurve 1 sind die Beobachtungen eingezeichnet, die zu Ende der Behandlung mit hoher Spannung erhalten wurden. Die berechneten Raumladungs-Stromstärken bei 50,6 und 97 Volt sind 32 bzw. 84,5 Milliampere; die tatsächlich erhaltenen Werte waren 29 bzw. 77 Milliamp. Nachdem ich trockene Luft in die Röhre hatte eintreten lassen, wurde diese aufs neue entluftet. In den Kurven 2 und 3 sind die Beobachtungen verzeichnet, die ich unter diesen Bedingungen erhalten habe, und diese Ergebnisse zeigen den Einfluß einer allmählichen Entbindung der in den Anoden okkludierten Gase. Die Wirkung der Anwesenheit von Gas besteht darin, die Begrenzung zu beseitigen, die der Raumladungseffekt herbei-

1) I. Langmuir, Phys. Rev. (2) **2**, 452, 1913; diese Zeitschr. **15**, 517, 1914.

führt, während gleichzeitig die wahre Elektronenemission bei irgendeiner Temperatur herabgesetzt wird (vgl. die Kurven 1 und 2). Kurve 3 zeigt das vollständige Verschwinden der Raumladungseffekte infolge der allmählichen Ansammlung von Gas in der Röhre.

Nach erneutem Bombardement der Anoden erhielt ich die in Kurve 4 verzeichneten Ergebnisse. Wie man bemerken wird, wurde die Elektronenemission bei allen Temperaturen gesteigert, während die erhaltenen Raumladungsströme annähernd dieselben waren wie die nach Gleichung (2) berechneten.

Die nachstehende Tabelle gibt die tatsächlich beobachteten Raumladungs-Stromstärken für verschiedene Spannungen wieder. Die Zahlen in der Spalte „i_1 (ber.)" wurden nach Gleichung (2) in der Weise berechnet, daß für e/m der Wert $1{,}755 \cdot 10^7$ elektromagnetische Einheiten und für r der Halbmesser der Anode, 1,27 cm, eingesetzt wurde. Da die Länge der mittleren Anode 7,62 cm betrug, erhalten wir die Gleichung:

$$i_1\,(\text{ber.}) = \frac{7{,}62 \cdot 14{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot V^{3/2}}{1{,}27} \text{ Milliamp.}$$

Tabelle.

V	i_1 (beob.)	i_1 (ber.)	T
35	17	17	2340
35	17,3	17	2300
47	28	28,5	2320
55,5	34	36	2340
68	48	49	2400
75,2	54	57,5	2400
87,5	71	72,5	2450
89,0	72	74	2480
93,5	81	80	2400
108,5	98	100	2430
115	108	109	2522
129	130	130	2520
136	144	140	2520

Wie man bemerken wird, war die Übereinstimmung so gut, wie man sie unter den Versuchsbedingungen nur erwarten konnte. Während die höchste bei den vorstehenden Versuchen verzeichnete Kathodenstromdichte 144/0,61 = 236 Milliamp./cm² betrug, liegen alle Anzeichen dafür vor, daß das Gesetz der Raumladung mit zunehmender Stromdichte keiner Beschränkung unterliegt, und wir müssen die gewonnenen Ergebnisse als eine Bestätigung der Richtigkeit der Ausführungen Langmuirs ansehen.

Fehlerquellen.

Ich habe bei dieser Untersuchung nicht versucht, eine große Genauigkeit zu erreichen, da ich nur bezweckte, die Gültigkeit der Gleichungen für die Raumladung in einem Falle zu zeigen, wo die experimentellen Daten ohne große Schwierigkeiten zu erlangen waren. Es dürfte sich indessen empfehlen, kurz auf die in den vorstehenden Messungen enthaltenen Fehlerquellen hinzuweisen.

Die größten Fehler kamen zweifellos bei der Messung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, V, vor. Da zur Heizung des Fadens Gleichstrom benutzt wurde, führte ich eine Korrektion für den Spannungsabfall längs des Fadens ein und bildete das Mittel aus Beobachtungen bei verschiedenen Stromrichtungen im Faden. Weitere Fehlerquellen traten ferner bei der Bestimmung von r auf, da der Zylinder wahrscheinlich nicht ganz zylindrisch war. Im ganzen kann man behaupten, daß keine größere Genauigkeit als 1 bis 2 v. H. erreicht wurde.

Außer diesen Fehlerquellen liegt noch ein weiterer Faktor vor, den man berücksichtigen muß, wenn man das Verfahren für eine genaue Bestimmung von e/m zu benutzen versucht.

Wie Herr Langmuir in seiner Originalarbeit betont hat, hat er seine Formel auf Grund der Annahme abgeleitet, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen Null ist. Das ist offenbar nicht zutreffend. So beträgt die Durchschnittsgeschwindigkeit der seitens einer heißen Kathode bei 3000° K ausgesandten Elektronen etwa 0,4 Volt. Infolge dieser Anfangsgeschwindigkeit wird die Potentialverteilung zwischen Anode und Kathode in verhältnismäßig geringer Entfernung von der Kathode einen Tiefpunkt aufweisen. Da der Durchmesser des Fadens die mit Hilfe der Gleichung (2) gewonnenen Ergebnisse nicht beeinflußt, solange er weniger als 10 v. H. des Anodendurchmessers beträgt, so können wir offenbar die geringe Entfernung bis zum Tiefpunkt als eine Vergrößerung des Fadendurchmessers auffassen und sie daher vernachlässigen.

Die genauere Form der Gleichung (2) wird somit:

$$i = \frac{2\sqrt{2}}{9}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{(V_{(\text{beob.})} + V_0)^{3/2}}{r}. \qquad (3)$$

Da bei sämtlichen oben verzeichneten Versuchen V_0 weniger als 1 v. H. der beobachteten Potentialdifferenz betrug, wurde es vernachlässigt.

Es ist noch zu betonen, daß wir bei allen Berechnungen für die Elektronen eine Durchschnittsgeschwindigkeit angenommen haben, während wir bei den strengeren Rechnungen das Maxwellsche Verteilungsgesetz hätten berücksichtigen müssen.

Es unterliegt indessen keinem Zweifel, daß, wenn wir diese Messungen unter genaueren Bedingungen ausführen würden, das in der vor-

liegenden Veröffentlichung beschriebene Verfahren benutzt werden könnte, um e/m mit einem sehr hohen Genauigkeitsgrade zu bestimmen.

Allgemeine Schlußfolgerungen.

Die vorgenannten Versuche stehen mithin durchweg in Einklang mit den Beobachtungen von Langmuir und mit den Erklärungen, die er in seiner Arbeit über die Raumladungseffekte gegeben hat, und im Lichte all unserer ferneren Versuche betrachtet, erscheinen seine Schlüsse hinsichtlich der Natur der Elektronenemission seitens erhitzter Metalle wohl berechtigt. Der Umstand, daß die gewonnenen Ergebnisse, die bei Erreichung eines genügend hohen Vakuums und bei gasfreien Anoden von den Vakuumverhältnissen unabhängig sind, vollkommen bestimmt sind, der Umstand, daß sich die Beobachtungen wiederholen lassen, selbst nachdem man Gas hat in die Röhre eindringen lassen, und diese dann aufs neue ausgepumpt hat, und schließlich die quantitative Übereinstimmung mit der Theorie, die sich nicht nur in den vorstehend erwähnten Versuchen kundgibt, sondern auch in allen bislang im hiesigen Institut ausgeführten, alle diese Punkte zusammen weisen auf das Vorhandensein einer reinen Elektronenemission per ipse hin, die nicht, wie eine Reihe anderer Forscher angenommen haben, ein auf chemischen Reaktionen beruhender sekundärer Effekt ist, sondern eine Funktion der Temperatur allein ist.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr. I. Langmuir für die freundlichen Ratschläge und das rege Interesse am Fortgange der vorgenannten Untersuchungen meinen Dank zum Ausdruck bringen.

Zusammenfassung.

Die Raumladungsformel, die Herr I. Langmuir für den von einem erhitzten Faden zu einer koaxialen zylindrischen Anode übergehenden Thermionenstrom entwickelt hat, ist experimentell in einem Spannungsbereich von 35 bis 136 Volt für den Fall eines Wolframfadens in einem konzentrischen Molybdänzylinder untersucht worden. Die gewonnenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit dieser Formel und deuten darauf hin, daß das Verfahren sich als ein sehr genaues zur Bestimmung von e/m erweisen muß. Die über den Einfluß von Gasen auf die Thermionenströme erhaltenen Beobachtungen erwiesen sich gleichfalls als mit der Oberflächenschichttheorie von Langmuir in Einklang stehend und rechtfertigen den Schluß, daß eine reine Elektronenemission seitens erhitzter Metalle besteht, die eine Funktion der Temperatur allein ist, und nicht, wie eine große Reihe von Forschern angenommen hat, ein auf der Gegenwart von Gasen beruhender Sekundäreffekt.

Laboratorium der General Electric Co., Schenectady, U. S. A.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 1. Juni 1914.)

Über die Ionisierung in einem geschlossenen Gefäße infolge der Eigenstrahlung der Wand.

Von E. v. Schweidler.

Eine metallische Hohlkugel vom inneren Radius a und der Wanddicke d sei mit Luft normaler Dichte gefüllt; die Volumeinheit des Metalles sende in der Zeiteinheit je Z_α, Z_β, Z_γ Strahlen der durch den Index bezeichneten Art aus; dabei sei der Durchmesser $2a$ einigemal größer als die Reichweite von α-Strahlen in Luft, aber klein gegen die „mittlere Reichweite“ (= reziproker Absorptionskoeffizient) der β- und γ-Strahlen, ebenso die Wandstärke d groß gegen die Reichweite von α-Strahlen im Metall und klein gegen die der γ-Strahlen.

Die Zahl Q der im ganzen Hohlraum und die Zahl q der durchschnittlich in der Volumeinheit innerhalb der Zeiteinheit erzeugten Ionenpaare soll für die drei Strahlengattungen näherungsweise berechnet werden.

1. Wirkung der α-Strahlen.

Die Reichweite der α-Strahlen in Luft sei mit R, im Metall mit R' bezeichnet; es ist dann angenähert $R' \frac{\varrho'}{\sqrt{A'}} = R \frac{\varrho}{\sqrt{A}}$, wenn ϱ, ϱ' und A, A' die Dichten und Atomgewichte der beiden Stoffe sind. Die Gesamtzahl der von einem α-Teilchen erzeugten Ionenpaare sei k_α.

Für die ionisierende Wirkung kommt dann eine Schicht von der Fläche $4\pi a^2$ und der Dicke R' in Betracht; die von ihr erzeugte Gesamtionisierung ist dann (McCoy[1]), Schweidler[2])):

$$Q_\alpha = 4\pi a^2 \cdot 0{,}15\, R' k_\alpha Z_\alpha,$$

und daher:

$$q_\alpha = 0{,}45\, R' k_\alpha \frac{Z_\alpha}{a}.$$

Die Ionisierungsstärke q_α ist also dem Radius umgekehrt proportional.

1) H. N. McCoy, Phys. Rev. (2) I, 393, 1913.
2) E. v. Schweidler, diese Zeitschr. **14**, 505 und 728, 1913.

Vernachlässigt ist der Umstand, daß bei flach austretenden α-Teilchen der in Luft zurückgelegte Weg kleiner als ihre Reichweite ist, so daß die hier berechneten Werte etwas zu groß sind.

2. Wirkung der β-Strahlen.

Nach den empirischen Ergebnissen erfolgt die ionisierende Wirkung dicker β-strahlender Schichten angenähert so, als ob keine Zerstreuung vorhanden wäre, und die nach allen Richtungen gleichmäßig verteilte Strahlung einer Punktquelle nach einem einfachen Exponentialgesetz $e^{-\mu_\beta x}$ absorbiert würde; es ist daher $\frac{Z_\beta}{2\mu_\beta}(1-e^{-\mu_\beta d})$ die Zahl der β-Teilchen, die einseitig von der Flächeneinheit einer Platte der Dicke d ausgesandt werden, und

$$\frac{2\pi a^2}{\mu_\beta}(1-e^{-\mu_\beta d})Z_\beta$$

die Zahl der in den Hohlraum eintretenden Teilchen.

Bei gleichmäßiger Verteilung der Emissionsrichtungen ist die mittlere Bahnlänge innerhalb der Kugel:

$$\bar{l}=\int_0^{\pi/2} 2a\cos\vartheta\cdot\sin\vartheta\,d\vartheta=a.$$

Bezeichnet daher $\mathfrak{l}_\beta$ die durchschnittliche Zahl der von einem β-Teilchen pro Längeneinheit erzeugten Ionenpaare, so wird:

$$Q_\beta=\frac{2\pi a^2}{\mu_\beta}(1-e^{-\mu_\beta d})Z_\beta\,\mathfrak{l}_\beta\,a,$$

$$q_\beta=1{,}5\,\frac{1-e^{-\mu_\beta d}}{\mu_\beta}\mathfrak{l}_\beta Z_\beta.$$

Die Ionisierungsstärke ist unabhängig vom Radius der Kugel und auch nicht mehr merklich abhängig von der Wanddicke, wenn etwa $\mu_\beta d>4$.

Die Wirkung der von den β-Strahlen erzeugten Sekundärstrahlen ist vernachlässigt.

3. Wirkung der γ-Strahlen.

Die Absorption der γ-Strahlen innerhalb des Gefäßmaterials werde vernachlässigt, ebenso wieder die Wirkung der Sekundärstrahlen.

Ist m die Gesamtmasse des γ-strahlenden Stoffes in der Hohlkugel und n die Zahl der Strahlen, die von der Masse 1 in der Zeiteinheit ausgesandt werden, so ist $mn=Z_\gamma\,4\pi a^2 d$; bezeichnet ferner K_γ die „Evesche Zahl" für das betreffende Radioelement, so ergibt sich für den Mittelpunkt der Kugel:

$$q_\gamma(0)=\frac{K_\gamma m}{a^2}=\frac{4\pi K_\gamma}{n}dZ_\beta;$$

für einen Punkt in der Distanz x vom Zentrum gilt:

$$q_\gamma(x)=\frac{K_\gamma m}{2xa}\log\text{nat}\frac{a+x}{a-x};$$

die Ionisierungsstärke steigt also gegen den Rand hin an, die Integration des Ausdruckes $q(x)$ über das Volum der Kugel führt aber auf Schwierigkeiten.

Dagegen läßt sich Q_γ einfach berechnen, wenn die γ-Strahlung als eine korpuskulare aufgefaßt und durch einen Absorptionskoeffizienten μ_γ in Luft und durch die Größe $\mathfrak{l}_\gamma$, d. i. die Zahl der von einem γ-Strahl auf der Längeneinheit erzeugten Ionenpaare, charakterisiert wird. Bekanntlich geben ja die empirischen Bestimmungen der Ionisierungswirkung keine Entscheidung zwischen der Impuls- und der Korpuskulartheorie; ohne Rücksicht auf ihre physikalische Richtigkeit kann daher die letztere Annahme als rein formale eingeführt werden.

Analog wie in (2) ergibt sich die Zahl der fiktiven γ-Teilchen, die in der Zeiteinheit in die Luftkugel eintreten, zu $\frac{1}{2}\cdot 4\pi a^2\,dZ_\gamma$, ihre mittlere Bahnlänge zu a und daher:

$$Q_\gamma=2\pi a^3 d\,\mathfrak{l}_\gamma Z_\gamma,$$
$$q_\gamma=1{,}5\,d\,\mathfrak{l}_\gamma Z_\gamma.$$

Die Größe $\mathfrak{l}_\gamma$ ist mit der Eveschen Zahl K_γ verknüpft durch die Gleichung:

$$\mathfrak{l}_\gamma=\frac{4\pi K_\gamma}{n},$$

denn die Gesamtionisierung einer punktförmigen Quelle m im unendlichen Luftraum ist einerseits durch $\frac{4\pi K_\gamma m}{\mu_\gamma}$, andererseits durch $\frac{mn\mathfrak{l}_\gamma}{\mu_\gamma}$ gegeben, da $\frac{1}{\mu_\gamma}$ die „mittlere Reichweite" der fingierten γ-Teilchen in Luft darstellt.

Während also die erste Berechnungsart für den Mittelpunkt — unter Berücksichtigung dieser Relation — den Wert $q_\gamma(0)=d\,\mathfrak{l}_\gamma Z_\gamma$ lieferte, ergibt die zweite als mittleren Wert in der ganzen Kugel das $1^1/_2$fache hiervon.

4. Numerische Werte.

Zur Veranschaulichung der Größenordnung der zu erwartenden Ionisierungseffekte sind einige numerische Werte in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Dabei ist vorausgesetzt: eine α-Strahlung ungefähr von der Art, wie sie die *RaEm* aussendet (Reichweite in Luft $R=4$ cm, $k_\alpha=1{,}7\cdot 10^5$); eine β-Strahlung, die bezüglich Durchdringungsfähigkeit und ionisierender Wirkung

jener des UX oder des RaC nahekommt ($\mu_\beta(Al) = 14\ cm^{-1}$ und $t_\beta = 60$); eine γ-Strahlung, die ebenfalls in ihrer ionisierenden Wirkung der von RaC ausgehenden ähnlich ist ($t_\gamma = 1{,}2$).

Als Gefäßmaterial seien Aluminium und Kupfer angenommen, denen dann die Reichweiten $R'(Al) = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ cm und $R'(Cu) = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ cm sowie die Absorptionskoeffizienten $\mu_\beta(Al) = 14\ cm^{-1}$ und $\mu_\beta(Cu) = 60\ cm^{-1}$ zukommen.

Die Zahlen Z_α, Z , Z_γ und die Dimensionen der Kugel bleiben unbestimmt.

Ionisierungsstärke q	α-Strahlen	β-Strahlen	γ-Strahlen
Allgemein	$0{,}45\, R'\, k_\alpha \frac{Z_\alpha}{a}$	$1{,}5 \frac{1-\varepsilon^{-\mu_\beta d}}{\mu_\beta} t_\beta Z_\beta$	$1{,}5\, d\, t_\gamma\, Z_\gamma$
In Aluminiumkugel:			
bei d = 0,05 cm	$184 \frac{Z_\alpha}{a}$	$3{,}2\ Z_\beta$	$0{,}09\ Z_\gamma$
0,1 "		$4{,}8$ "	$0{,}18$ "
0,2 "		$6{,}0$ "	$0{,}36$ "
0,5 "		$6{,}4$ "	$0{,}90$ "
in Kupferkugel:			
bei d = 0,05 cm	$84 \frac{Z_\alpha}{a}$	$1{,}4\ Z_\beta$	$0{,}09\ Z_\gamma$
0,1 "		$1{,}5$ "	$0{,}18$ "
0,2 "		$1{,}5$ "	$0{,}36$ "

Wenn die Zahl Z für die drei Strahlengattungen gleich ist, überwiegt die α-Strahlung beträchtlich in kleineren Gefäßen, dagegen wird in größeren der Anteil der β-Strahlen von derselben Größenordnung.

5. Folgerungen.

Bekanntlich hatte die von Strutt[1]), Mc Lennan und Burton[2]), Righi[3]) und Wood[4]) beobachtete Tatsache, daß die Ionisierung in geschlossenen Gefäßen vom Wandmaterial abhänge, die Annahme nahegelegt, daß die untersuchten Metalle eine spezifische Aktivität besitzen; besonders Campbell[5]) glaubte, hierfür strikte Beweise erbringen zu können.

In neuerer Zeit wird aber im allgemeinen diese Frage als nicht sicher entscheidbar angesehen, da ebensowohl ein sehr langsamer Zerfall der gewöhnlichen Elemente unter Aussendung von Becquerelstrahlen als auch eine Verunreinigung des Gefäßmaterials durch Spuren von bekannten Radioelementen die Ursache sein könnte.

Obige quantitative Angaben zeigen, daß in vielen Fällen die experimentelle Entscheidung möglich sein muß, da z. B. ein entsprechender Gehalt an Ra auch durch unmittelbare Analyse des Metalles nachweisbar wäre.

So ist z. B. bei den älteren, mit Kupferplatten als Seitenwänden versehenen Wulfschen Apparaten zur Messung der durchdringenden Strahlung die „Eigenaktivität" eine ziemlich bedeutende; bei meinem Exemplar fand ich $q = 25$, wenn der Apparat, unter Wasser versenkt, der Einwirkung äußerer Strahlung entzogen war. Aus der Tabelle berechnet man, daß für $a = 8$ cm, also ein Volum von ca. 2 Liter, in einer Kupferkugel dieser Wert erreicht wird, wenn $Z_\alpha = 2{,}4\ cm^{-3} sec^{-1}$ ist; hierzu wäre ein Radiumgehalt von $17{,}7 \cdot 10^{-12} \frac{g\,Ra}{cm^3}$ oder $2 \cdot 10^{-12} \frac{g\,Ra}{g\,Cu}$ notwendig, ein Betrag, wie er in relativ aktiven Gesteinen gefunden wird. Auch die Annahme, daß U, Io oder Po der wirksame Stoff wäre, müßte beim heutigen Stande der Kenntnisse von den chemischen Eigenschaften der Radioelemente eine chemische Abtrennung meßbarer Quanten voraussehen lassen.

Die Hypothese, daß Kupfer selbst α-strahlend sei, würde unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei langlebigen Elementen Reichweite und Ionisierungsfähigkeit der α-Strahlen verkleinert sind, auf einen Wert der Zerfallskonstante in der Größenordnung $\lambda = 3 \cdot 10^{-22}\ sec^{-1}$ führen[1]).

Wie ferner aus der Tabelle hervorgeht, wird in größeren Gefäßen der Anteil der β-Strahlung merklich. So würde z. B. in einem Aluminiumgefäß der Wert $q_\beta = 4$ erreicht werden, wenn $Z_\beta = 0{,}6$ ist, entweder durch Anwesenheit eines β-strahlenden Radioelementes als Verunreinigung oder falls Aluminium unter Aussendung bloß von β-Strahlen mit der Konstante $\lambda = 10^{-23}\ sec^{-1}$ zerfiele.

Die Tatsache, daß die „Restionisierung" in einem vor äußerer Strahlung geschützten Gefäße unabhängig von den Dimensionen ist, führt daher nicht notwendig zu der Konsequenz[2]), daß eine spontane Ionisierung des Gases ohne Einwirkung der Strahlung der Gefäßwände die Ursache davon sei.

1) K. J. Strutt, Nature **67**, 369 und 439, 1903; Phil. Mag. (6) **5**, 680, 1903.

2) J. C. Mc Lennan und E. F. Burton, Phil. Mag. (6) **6**, 343, 1903; diese Zeitschr. **4**, 553, 1903.

3) A. Righi, N. Cim. (5) **9**, 53, 1905.

4) A. Wood, Phil. Mag. (6) **9**, 550, 1905.

5) N. R. Campbell, Phil. Mag. (6) **9**, 531 und 545, 1905; Jahrb. Rad. u. El. **2**, 434, 1905.

1) In einem analogen Zahlenbeispiel, das in E. Rutherfords „Radioactive Substances and their Radiations" auf S. 596 [deutsche Ausgabe S. 536] behandelt ist, wird — offenbar infolge eines Stellenfehlers in der Rechnung — ein mehrere hundertmal zu kleiner Wert für den notwendigen Radiumgehalt oder für die Zerfallskonstante des als radioaktiv supponierten Metalles angegeben.

2) J. C. Mc Lennan und A. R. Mc Leod, Phil. Mag. (6) **26**, 740, 1913.

Zusammenfassung:

Die Ionisierung in einem kugelförmigen Gefäß infolge der α-, β- und γ-Strahlung der Wand wird näherungsweise berechnet. Die experimentelle Entscheidung, ob radioaktive Verunreinigungen des Gefäßmaterials oder dessen spezifische Radioaktivität die Ursache sind, erscheint auf Grund der quantitativen Ergebnisse möglich.

Physikalisches Institut der Universität Innsbruck, 6. Juni 1914.

(Eingegangen 7. Juni 1914.)

Über einige Widerstandsmessungen und optische Messungen an dünnen Platinschichten.

Von Béla Pogány.

(Vorläufige Mitteilung.)

Herr W. Planck hat in Nummer 11[1]) dieser Zeitschrift in einer wertvollen Mitteilung die Resultate veröffentlicht, die er bei seinen optischen Untersuchungen an dünnen Kupferschichten erhielt. Um seine Resultate theoretisch zu erklären, nimmt er an, daß bei geringen Schichtdicken die freie Weglänge der freien Elektronen abnimmt, das heißt in der Drudeschen Theorie, daß die Reibungskraft größer wird.

J. J. Thomson[2]) hat ebenfalls auf Grund seiner Theorie der metallischen Leitung den Schluß gezogen, daß die freie Weglänge kleiner wird, sobald die Schichtdicke der freien Weglänge selbst kommensurabel wird. Bedeutet λ die mittlere Weglänge im massiven Metall, d die Schichtdicke, so ergibt seine Rechnung, daß die verkleinerte Weglänge

$$\lambda' = d\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2}\lg\frac{\lambda}{d}\right)$$

beträgt, wo die Formel für Schichten gilt, deren Dicke mindestens von der Größenordnung der mittleren Weglänge ist. Infolge hiervon nimmt der spezifische Widerstand bei abnehmender Schichtdicke zu, was Patterson[3]) bestätigt hat. Ich bin gerade auf Anraten von Herrn Prof. Tangl mit der Weiterführung der Pattersonschen Untersuchungen beschäftigt und habe bisher Messungen an dünnen Platin- und Silberschichten ausgeführt. Da die Arbeit noch weitergeführt werden soll, so möchte ich bloß einige der bisherigen an Platin erhaltenen Resultate, die aus Anlaß der Veröffentlichung von Herrn Planck vielleicht von Interesse sind, hier in Kürze mitteilen.

Die benutzten Platinschichten habe ich durch Kathodenzerstäubung auf Deckgläser von 26 × 76 mm Fläche hergestellt und dann den Widerstand in der Wheatstoneschen Brücke gemessen. Zur Bestimmung der Dicke benutzte ich eine von J. Nemetz in Wien gebaute chemische Mikrowage, die sich für solche Zwecke hervorragend eignet. Bei Innehaltung einiger Vorsichtsmaßregeln sind die daran ausgeführten Wägungen bis auf 0,000004 g genau. Bei dieser Art der Dickenmessung ist natürlich vorausgesetzt, daß die Dichte der Schichten von der Dicke unabhängig ist. Übrigens könnte man bei Platinschichten, wenn man einigermaßen für die Konstanz von Spannung und Stromstärke während der Zerstäubung sorgt, die Dicke mit ziemlicher Annäherung auch aus der

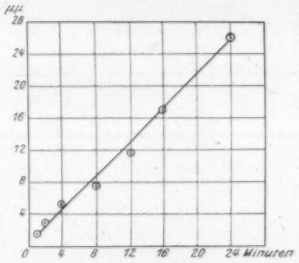


Fig. 1.

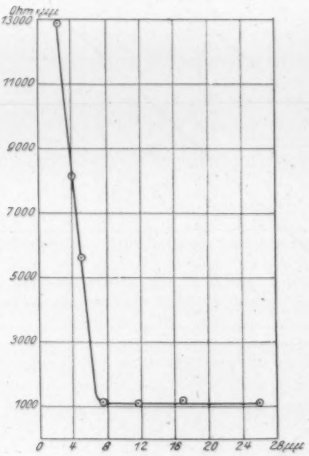


Fig. 2.

1) W. Planck, diese Zeitschr. 15, 563, 1914.
2) J. J. Thomson, Cambridge Proc. (2) 9, 120, 1901.
3) J. Patterson, Phil. Mag. (4) 4, 652, 1902.

Expositionszeit der Zerstäubung erschließen, wie das aus der Fig. 1 ersichtlich ist, wo ich als Abszissen die Expositionszeiten, als Ordinaten die Schichtdicke der Platten aufgetragen habe. Was nun die Widerstandsmessungen betrifft, so ist in Fig. 2 die von mir gefundene Abhängigkeit[1]) des spezifischen Widerstandes von der Schichtdicke bei einer Serie der von mir hergestellten Platinschichten dargestellt. Als Ordinaten sind die Widerstände der Platten mit der Schichtdicke multipliziert aufgetragen, was also, da die Platten die nämlichen Abmessungen besaßen, ein Bild für die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes liefert. Wie man sieht, ist der spezifische Widerstand relativ dickerer Schichten bis zu 7 $\mu\mu$ konstant, um dann rapid anzuwachsen. Dieses plötzliche, steile Ansteigen veranlaßte mich, einen entgegengesetzten Gedankengang verfolgend, wie Herr Planck, nachzusehen, ob diese Änderung der Leitfähigkeit sich nicht auch im optischen Verhalten der Platten bemerkbar mache. Ich bestimmte daher an einem Fueßschen Spektrometer n und k der Platinschichten, deren Widerstände in Fig. 2 gezeichnet sind. Zur Berechnung von n und k benutzte ich die von Försterling in seiner ersten Abhandlung[2]) über den Gegenstand für das durchgehende Licht gegebenen Formeln, da ich erstens damals noch nicht über spannungsfreie Prismen verfügte und andererseits die Dicke der Schicht schon durch Wägung kannte. Die für gelbes Licht erhaltenen Werte sind in den Fig. 3, 4 und 5 dargestellt. Ich glaube in den Kurven im allgemeinen eine qualitative Bestätigung der theoretischen Überlegungen von Herrn Planck erblicken zu können. Erstens haben die Kurven, mit Ausnahme derjenigen für n^2-k^2, dieselbe Gestalt, wie die von Herrn Planck für Kupfer erhaltenen und aus seinem Ansatz erklärten Kurven. Bei k und $2nk$ habe ich ebenfalls das charakteristische Maximum beobachtet und das stetige Fallen bei n. Das Maximum von $2nk$ ist vielleicht weniger ausgeprägt, wie bei Kupfer, und auch die Änderung von n mit der

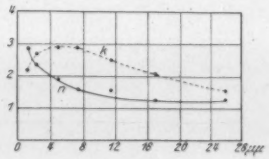


Fig. 3.

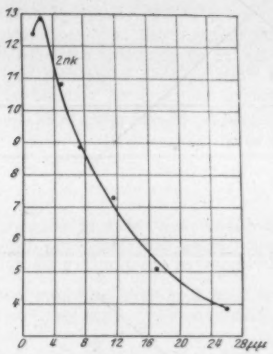


Fig. 4.

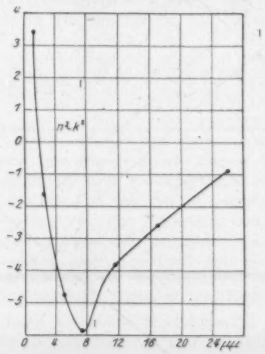


Fig. 5.

Schichtdicke ist geringer als dort. Das stimmt damit überein, was Herr Planck über die Gallischen Beobachtungen im Zusammenhang mit den von Meier mitgeteilten Zahlenwerten aussagt. Die Heranziehung der Fig. 2 für die Leitfähigkeit erklärt auch weiterhin, weshalb die von Herrn Planck bezüglich der Veränderlichkeit von n und k mit der Schichtdicke an Kupfer gemachten Wahrnehmungen sich am Platin etwas schwerer beobachten lassen. Da nämlich der spezifische Widerstand dünner Platinschichten bis zu relativ geringen Dicken (7 $\mu\mu$) merklich konstant bleibt, so kann eine, durch seine Veränderung verursachte Änderung von n und k auch nur in der Umgebung dieser ziemlich geringen Schichtdicke auftreten. Die oberhalb 7 $\mu\mu$ beobachtete langsame Veränderung von n und K ist auch damit im Einklange. Das Verhalten

1) Siehe auch bei J. Patterson, l. c.
2) Gött. Nachr. S. 65, 1911.

der Kurve für $n^2 - k^2$, sowie den weiteren Umstand zu erklären, daß die Absolutwerte von n und k bei 26 $\mu\mu$ gegenüber denen des massiven Platins noch zu klein ausgefallen sind, bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Kolozsvár, Physik. Institut der Universität, 6. Juni 1914.

(Eingegangen 7. Juni 1914.)

Die Methode von Mandelstam-Ubisch zur Bestimmung der Dämpfung der Eigenschwingungen leuchtender Dämpfe [1]).

Von Rudolf Ladenburg.

§ 1.

Die Methode von Mandelstam und G. v. Ubisch hat sich als äußerst empfindlich erwiesen, um geringe Wellenänderungen nachzuweisen [2]). Sie beruht auf der Messung der Absorption, die eine Spektrallinie eines leuchtenden Gases in einem gleichbeschaffenen Gase erfährt, und auf der Änderung dieser Absorption bei einer Wellenlängenänderung der Emissions- oder Absorptionslinie, die bei den ursprünglichen Versuchen durch magnetische Kräfte hervorgerufen wurde. Diese Anordnung ist also ein optisches Analogon zur Bjerknesschen Resonanzmethode, bei der der Resonanzeffekt eines elektrischen Schwingungskreises gemessen wird bzw. seine Änderung bei systematischer Verstimmung des Resonanzkreises gegen die erregenden Schwingungen. Ebenso wie man nach dieser Methode die Dekremente der untersuchten Schwingungen berechnen kann, haben Mandelstam und G. v. Ubisch jene benutzt, um die Dämpfung der Eigenschwingungen in leuchtendem (und nicht leuchtendem) Natriumdampf zu bestimmen. Der für leuchtenden Natriumdampf in der Bunsenflamme gefundene Wert ist in der Bezeichnungsweise von Voigt [3]) $\nu' = 5$ bis 9×10^{10}, er ist also etwa 10mal so groß, als ihn Ladenburg und Senftleben [4]) nach einer demnächst ausführlicher zu beschreibenden Methode gefunden haben. Zwar verfolgte die Untersuchung von Mandelstam-Ubisch vorläufig nur den Zweck, die Größenordnung dieser bisher unbekannten Dämpfung zu bestimmen und so eine Charakteristik der betreffenden Linien zu liefern. Jedoch scheint mir die genannte Differenz mit unseren Versuchen, außerhalb der Fehlergrenzen zu liegen. Eine nähere Diskussion der Theorie der Versuche von Mandelstam-Ubisch zeigt nun (§ 2), daß die von G. v. Ubisch zur Berechnung der Dämpfung benutzten Gleichungen —, die übrigens nicht mehr als eine schematische Approximation der Erscheinung geben sollten, — nur für äußerst dünne Dämpfe strenge Gültigkeit haben. Gerade bei diesen ist aber (§ 3) die Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten (und damit die Intensitätsverteilung der Natriumlinien) sicher nicht ausschließlich durch die der Berechnung zugrunde liegende, von der Dispersionstheorie gelieferte Funktion [1]) darstellbar, bei der eine Art Dämpfung der Schwingungen vorausgesetzt wird. Vielmehr geht aus den Untersuchungen von Voigt [2]), Reiche und dem Verfasser [3]) hervor, daß die von Rayleigh aus dem Dopplereffekt berechnete Funktion um so mehr für die Intensitätsverteilung der untersuchten Linien maßgebend ist, je dünner der Dampf ist. Deshalb werden diese Linien bei geringer Dampfdichte nicht sowohl durch die Dämpfung der Schwingungen, als durch die Geschwindigkeit der Zentren bzw. ihrer Träger charakterisiert, und in der Tat läßt sich in diesem Fall aus Versuchen nach der Methode von Mandelstam-Ubisch diese Geschwindigkeit berechnen. Die betreffende Gleichung wird im § 3 abgeleitet.

§ 2.

Bei Mandelstam und G. v. Ubisch befindet sich eine gefärbte Flamme F_1 zwischen den Polen eines Elektromagneten, und das von ihr transversal zum Feld ausgestrahlte Licht durchsetzt eine zweite gleiche Flamme F_2, einen depolarisierenden Glasplattensatz und ein Savartsches Polariskop. Die im Magnetfeld entstandenen äußeren, senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Komponenten erfahren in der zweiten Flamme geringere Absorption, also größere Durchlässigkeit ($D_\perp$) als die innere, parallel schwingende Komponente, ($D_\parallel$) (bzw. wegen des komplizierteren Zeemaneffektes: die inneren Komponenten). Gemessen wird, mittels Drehung der Glasplatten, das Verhältnis $V = \frac{D_\perp}{D_\parallel}$ als Funktion der Feldstärke. Zur Berechnung wird angenommen, daß, wie bei der Bjerknesschen Methode, eine ungedämpfte Welle die

1) Vorgetragen in der Sitzung der Schles. Ges. f. vaterl. Kultur am 24. Februar 1914.

2) L. Mandelstam, diese Zeitschr. **11**, 752, 1910; G. v. Ubisch, ebenda S. 753, sowie Ann. d. Phys. (4) **35**, 790, 1911; A. v. Malinowski, diese Zeitschr. **14**, 884, 1913; F. Paschen und W. Gerlach, ebenda **15**, 489, 1914.

3) W. Voigt, Lehrbuch der Magneto- und Elektrooptik, Leipzig 1907, S. 112.

4) R. Ladenburg u. H. Senftleben, Die Naturwissenschaften, I, 914, 1913.

1) Voigt, Magneto- und Elektrooptik, loc. cit.

2) W. Voigt, Münch. Ber. 1912.

3) F. Reiche, Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 6, 1913; R. Ladenburg und F. Reiche, C. R. **158**, 1788, 1914.

Absorptionsflamme F_2 durchsetzt, und daß die Dämpfung der von ihr emittierten D-Linien doppelt so groß als in Wahrheit, nämlich gleich der Summe der eigenen Dämpfung und der der ihr gleichen Emissionsflamme sei. Ist

$$W = \ln V,$$
$$W_\infty = \ln V_\infty$$

der Grenzwert, der bei Steigerung der Feldstärke erreicht wird, und δ die magnetische Verschiebung der Außenkomponenten, bei der V beobachtet wird, so findet G. v. Ubisch

$$\nu' = \delta \sqrt{\frac{W_\infty - W}{W}} \qquad (1)$$

als Voigtsche Dämpfungskonstante (siehe oben l. c.). Die Berücksichtigung des wahren, an den D-Linien eintretenden komplizierten Zeemaneffektes läßt sich unter ein wenig schematisierenden Annahmen ebenfalls durchführen und liefert für ν' einen von derselben Wurzelgröße abhängigen, etwas komplizierteren Ausdruck. Da ohne Spektroskop gearbeitet wird, erhält man einen Mittelwert für beide D-Linien, und zwar fand G. v. Ubisch wie gesagt $\nu' = 5$ bis 9×10^{10}. Bei einer Wiederholung dieser Versuche im hiesigen Institut durch Herrn H. Senftleben vor zwei Jahren — lange bevor die folgenden Überlegungen durchgeführt waren — unter ähnlichen Bedingungen und bei variierter Dampfdichte, ergaben sich zwar etwas andere Zahlenwerte für V, als sie G. v. Ubisch angibt, aber für die Dämpfung ν' wieder etwa gleich große Werte.

Es schien mir nun a priori fraglich, wie weit die zu Gleichung (1) führende Übertragung der Bjerknesschen Resultate auf den vorliegenden Fall zulässig ist; denn bei Bjerknes wird der Integraleffekt der Stromstärke im Resonanzkreis gemessen, und dessen Abhängigkeit von der Verstimmung der zwei Kreise ist, wie Bjerknes zeigt, tatsächlich nur von der Summe der Dekremente der zwei Kreise abhängig. Hier dagegen wird die optische Durchlässigkeit gemessen.

Andererseits ist der strenge Ansatz für diese Versuche unmittelbar angebbar: im Fall des normalen Effektes (und einer einzigen Spektrallinie) ist die parallel zu den Kraftlinien schwingende Komponente unverschoben, also $1 - D_\parallel$ im wesentlichen mit der „Linienabsorption" identisch, wie Ladenburg-Reiche[1]) die Lichtabsorption einer Spektrallinie eines Gases in einer der emittierenden gleichen Gasschicht genannt haben[2]). Ist $\nu_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ die Frequenz des Schwerpunktes der betreffenden Spektrallinie, $\mathfrak{E}(\nu - \nu_0)$ und $\mathfrak{A}(\nu - \nu_0)$ das Emissions- bzw. Absorptionsvermögen der untersuchten Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von der Frequenz ν, symmetrisch zu ν_0, so ist

$$D_\parallel = \frac{\int \mathfrak{E}(\nu - \nu_0)\,[1 - \mathfrak{A}(\nu - \nu_0)]\,d\nu}{\int \mathfrak{E}(\nu - \nu)\,d\nu}. \qquad (2)$$

Da für die Alkalidämpfe der Bunsenflamme die Gesetze der Temperaturstrahlung gelten, ist der Quotient $\frac{\mathfrak{E}}{\mathfrak{A}}$ gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers gleicher Temperatur und Frequenz, also wegen des schmalen Frequenzbereichs der Spektrallinien auch in obigen Integralen als unabhängig von ν anzusehen, obwohl dieselben von o bis ∞ zu erstrecken sind. So wird

$$1 - D_\parallel = A_L = \frac{\int \mathfrak{A}^2(\nu - \nu_0)\,d\nu}{\int \mathfrak{A}(\nu - \nu_0)\,d\nu}.$$

Die Berechnung dieser „Linienabsorption" findet sich in der Arbeit von Ladenburg-Reiche für den Fall, daß $\mathfrak{A}(\nu - \nu_0)$ die von der Dispersionstheorie gelieferte Funktion

$$\mathfrak{A}(\nu - \nu_0) = 1 - e^{-\frac{\sigma}{4(\nu - \nu_0)^2 + \nu'^2}} \qquad (3)$$

ist. Dabei ist

$$\sigma = r \cdot \nu'^2 = \frac{\varrho l \nu'}{c}, \qquad (3a)$$
$$\varrho = 4\pi \mathfrak{N} \frac{e^2}{m},$$

l die Schichtdicke, $\mathfrak{N}$ die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit, e und m ihre Ladung und Masse, c die Lichtgeschwindigkeit.

Analog (2) ist

$$D_\perp = \frac{\int \mathfrak{E}(\nu + \delta - \nu_0)\,[1 - \mathfrak{A}(\nu - \nu_0)]\,d\nu}{\int \mathfrak{E}(\nu + \delta - \nu_0)\,d\nu} =$$
$$= \frac{\int_0^{+\infty} \left(1 - e^{-\frac{\sigma}{4(\nu + \delta - \nu_0)^2 + \nu'^2}}\right) e^{-\frac{\sigma}{4(\nu - \nu_0)^2 + \nu'^2}} d\nu}{\int_0^{+\infty} \left(1 - e^{-\frac{\sigma}{4(\nu + \delta - \nu_0)^2 + \nu'^2}}\right) d\nu},$$

indem wir $\mathfrak{A}(\nu)$ aus Gleichung (3) einsetzen. Der Nenner ist zwar mit demjenigen von (2) identisch, die Integration des Zählers ist mir jedoch direkt nicht gelungen. Dagegen kommt man ohne weiteres zum Ziel, wenn man die Exponentialfunktion von e nach Potenzen der Exponenten entwickelt, da es sich dann nur um die Integration rationaler Funktionen handelt. Allerdings wird die Berechnung bald sehr umständlich. Ich habe dieselbe mit der dritten Potenz abgebrochen, also die vierte und höhere

1) R. Ladenburg und F. Reiche, C. R. **157**, 279, 1913; Ann. d. Phys. (4) **42**, 181, 1913.

2) Im Gegensatz zu der „Gesamtabsorption", die ein nicht unendlich schmaler Bereich eines kontinuierlichen Spektrums in einem absorbierenden Gas erfährt.

Potenzen von $r = \frac{\sigma}{\nu'^2}$ vernachlässigt. Das Resultat gilt also nur für entsprechende kleine Werte der Dampfdichte ϱ. Ich finde so

$$V = \frac{D_\perp}{D_\parallel} = \frac{1 - \frac{\sigma}{4\nu'^2} - \frac{\sigma}{2(\nu'^2+\delta^2)} + \frac{\sigma^2}{16\nu'^4} + \frac{\sigma^2}{8\nu'^2}\frac{3\nu'^2+\delta^2}{(\nu'^2+\delta^2)^2}}{1 - \frac{3}{4}\frac{\sigma}{\nu'^2} + \frac{7}{16}\frac{\sigma^2}{\nu'^2}},$$

$$V_\infty = \frac{1 - \frac{\sigma}{4\nu'^2} + \frac{\sigma^2}{16\nu'^4}}{1 - \frac{3}{4}\frac{\sigma}{\nu'^2} + \frac{7}{16}\frac{\sigma^2}{\nu'^4}},$$

und daraus folgt die der Gleichung (1) ähnliche Gleichung

$$\nu' = \delta \sqrt{\frac{V_\infty - V}{V - 1}\left(1 - \frac{\sigma}{4\nu'^2}\right)}. \qquad (4)$$

Die zwei Gleichungen unterscheiden sich in zwei Punkten: Erstens tritt an Stelle der Größe $W = \ln V$ in Gleichung (1) hier der Wert $V - 1$. Im Falle der Versuche von G. v. Ubisch und Senftleben ist in erster Annäherung tatsächlich $\ln V = V - 1$ zu setzen, da die gefundenen Werte von $V = \frac{D_\perp}{D_\parallel}$ sich von 1 genügend wenig unterscheiden.

Zweitens aber tritt in Gleichung (4) der Faktor $\left(1 - \frac{\sigma}{4\nu'^2}\right)$ hinzu. Dies zeigt, daß die Gleichung (1) nur für so kleine Dampfdichten gilt, daß $\frac{\sigma}{4\nu'^2} = \frac{r}{4}$ gegen 1 vernachlässigt werden darf[1]). Mit anderen Worten: bei den Berechnungen von Mandelstam-Ubisch wird implicite die Voraussetzung gemacht (— auf die mich Herr Mandelstam freundlicher Weise schriftlich hinwies —), daß die Intensitätsverteilung der Linien beim Durchgang durch die absorbierende Flamme nicht wesentlich modifiziert wird. Dies ist nämlich nur bei sehr kleiner Dampfdichte der Fall, solange als die Linienintensität, der Schichtdicke proportional wächst. Durch unsrige obige Betrachtung wird diese Bedingung oder Voraussetzung quantitativ formuliert (s. Gl. 4). Die Einheit von r erhellt daraus, daß nach der Untersuchung von Ladenburg-Reiche für $r = 1$ die Helligkeit i der Natriumflammen in den Einheiten der Gouyschen Versuche[1]) etwa 3,5 ist, während die kleinste von Gouy gemessene Helligkeit $i = 0{,}5$, die größte $i = 200$ war. Eine zu große Dichte bewirkt offenbar, daß man aus Gleichung (1) einen zu großen Wert von ν' berechnen wird (ohne daß dieser Wert etwa der wahre, der größeren Dampfdichte entsprechende wäre), wenigstens solange $\frac{r}{4} < 1$ bleibt, denn für größere Werte von r müßten weitere Potenzen berücksichtigt werden. Auch die praktische Ausführung der Methode ist auf nicht zu große Dampfdichte beschränkt, weil sonst der Grenzwert V_∞ nicht erreicht wird[2]) (bzw. der beim komplizierten Zeemaneffekt[3]) der D-Linien eintretende Maximalwert V_m, vgl. den folgenden § 3). So sind die Versuche von G. v. Ubisch jedenfalls mit kleiner Dampfdichte angestellt; ob allerdings die Dampfdichte so klein war, wie es zur Gültigkeit der Gleichung (1) nötig wäre, läßt sich aus den Angaben von G. v. Ubisch nicht entnehmen.

§ 3.

Bei sehr kleiner Dampfdichte der Flamme ist aber höchstwahrscheinlich die Intensitätsverteilung der D-Linien gar nicht durch die Gleichung (3) der Dispersionstheorie und die Dämpfung der Schwingungen bestimmt, wie es bisher und bei der Berechnung von Mandelstam-Ubisch vorausgesetzt wurde. Denn die der Flammentemperatur entsprechende Geschwindigkeit der Natriummoleküle ist bereits so groß, daß der dadurch bedingte Dopplereffekt die Linienbreite wesentlich beeinflußt[4]) — wenigstens bei dünnen Dämpfen; in dichten Dämpfen wiederum verbreitern sich die Spektrallinien auf Grund des Ansatzes (3) der Dispersionstheorie auch bei relativ geringer Dämpfung so stark, daß in den von ihnen emittierten D-Linien der Einfluß des Dopplereffektes gegenüber dem der „Dämpfung" vernachlässigt werden kann[5]).

1) An der Spitze des theoretischen Teils schreibt v. Ubisch, daß gewisse Voraussetzungen über die Verteilungsdichte der Resonatoren gemacht werden müßten, die praktisch stets erfüllt sind (vgl. Lorentz, Theory of Electrons, S. 154). Aus dem Zitat entnehme ich, daß die Beschränkung gemeint ist, unter der unsere Grundgleichung (1) der D. V. gilt (cf. Voigt, Magnetooptik, S. 112), und nicht etwa so kleine Dampfdichte, wie wir es hier als notwendige Bedingung finden.

1) Ann. chim. et phys. (5) 18, 5—101, 1879.

2) Dies ergibt sich ohne weiteres aus der Überlegung, daß mit wachsender Dichte die Linienbreite so groß wird, daß das Magnetfeld nicht ausreicht, die Linien der Emissionsflamme ganz aus dem Wellenlängenbereich der Absorptionslinien herauszuschieben.

3) Die Wirkung dieses komplizierteren Effektes läßt sich bei unserer Rechnung ohne Schwierigkeit berücksichtigen, analog der Art, wie es G. v. Ubisch tut, und man erhält einen Ausdruck, der sich im wesentlichen gerade so von demjenigen von Ubisch unterscheidet, wie Gleichung (4) von der Gleichung (1).

4) Vgl. die oben zitierten Arbeiten (S. 690 r. Sp., Anm. 2 und 3).

5) Vgl. Ladenburg-Reiche, Ann. d. Phys., l. c.

Ja, die Versuche Gouys über die Zunahme der Helligkeit der D-Linien mit der Dampfdichte deuten darauf hin[1]), daß bei sehr geringer Dichte die Intensitätsverteilung wesentlich durch die von Rayleigh aus der Erscheinung des Dopplereffektes abgeleitete Funktion, die Rayleighsche Intensitätsverteilung" (R.I.V.) bestimmt ist[2])

$$\mathfrak{A}_0(\nu-\nu_0)=Ce^{-a^2(\nu-\nu_0)^2}, \qquad (5)$$

wobei

$$C=\frac{2e^2\mathfrak{N}l}{\bar{q}\nu_0 m} \text{ und } a^2=\frac{4c^2}{\pi\nu_0^2\bar{q}^2}$$

ist und $\bar{q}$ die mittlere Geschwindigkeit der Zentren bedeutet. Der Ansatz (5) gilt wieder nur für dünne Schichten, während für das Absorptionsvermögen dicker Schichten

$$\mathfrak{A}=1-e^{-C\cdot e^{-a^2(\nu-\nu_0)^2}} \qquad (5a)$$

zu setzen ist.

Aus dem Ansatz (5) berechnet sich z. B. die Linienabsorption[3])

$$A_L=1-D_{\parallel}=\frac{\int_0^\infty \mathfrak{A}^2\,d\nu}{\int_0^\infty \mathfrak{A}\,d\nu}=\frac{C}{\sqrt{2}};$$

so wird

$$D_{\parallel}=1-\frac{C}{\sqrt{2}},$$

$$D_{\perp}=1-\frac{C}{\sqrt{2}}e^{-\frac{a^2\delta^2}{2}},$$

und wenn wieder

$$V=\frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}, \qquad V_\infty=\frac{1}{D_{\parallel}}$$

gesetzt wird, entsteht

$$\frac{V_\infty-V}{V-1}=Z=\frac{1}{e^{\frac{a^2\delta^2}{2}}-1}$$

also unabhängig von C und damit von der Zentrenzahl $\mathfrak{N}$. Benutzen wir schließlich den obigen Wert von a^2, so finden wir

$$\bar{q}^2=\frac{2c^2\delta^2}{\pi\nu_0^2}\cdot\frac{1}{\ln\left(1+\frac{1}{Z}\right)}. \qquad (6)$$

Ensprechend der dieser Rechnung zugrunde liegenden Rayleighschen Intensitätsverteilung (5) läßt sich also nach Gleichung (6) aus den Messungen von Z nunmehr die Geschwindigkeit $\bar{q}$ der Zentren entnehmen. Doch gilt die Ableitung nur für einen normalen Zeemaneffekt und dünne Dämpfe.

Die D-Linien zeigen bekanntlich einen komplizierteren Effekt, indem sich auch die parallel dem Felde schwingende Mittellinie in zwei Komponenten spaltet, bei D_2 entstehen außerdem vier senkrecht schwingende Außenkomponenten. Jedenfalls muß infolgedessen statt eines Grenzwertes V_∞ ein Maximalwert V_m eintreten, da bei genügend großer Feldstärke auch die parallel schwingenden Komponenten aus dem Absorptionsbereich der unzerlegten Absorptionslinie heraustreten und schließlich auch $D_{\parallel}=1$ und damit V wieder $=1$ werden muß. In der Tat beobachtete Herr Senftleben im Verlauf der oben genannten Versuche an den dünnsten Flammen, daß V bis zu einer Feldstärke von 6500—7000 Gauß wuchs, um bei höheren Feldern wieder abzunehmen.

Wenn man trotz dieses prinzipiellen Unterschiedes die für den normalen Zeemaneffekt gültige Formel der Berechnung der vorliegenden Versuche zugrunde legt, so findet man aus den Zahlenangaben von Frl. v. Ubisch und den oben erwähnten Messungen des Herrn Senftleben folgende Werte von $\bar{q}$:

Beobachter	Vers.-Reihe	$\bar{q}\cdot 10^{-5}$	Bemerkungen
v. Ubisch	I	2,3	
	II	2,3	
	III	2,6	
Senftleben	F	1,75	Geringe Dampfdichte
	D	2,1	Größere „
	$\mathfrak{F}$	2,7	„ „

Diese Werte von $\bar{q}$ sind durchweg höher als der der Flammentemperatur entsprechende Wert (etwa $1{,}35\times 10^5$). Die Versuche von Senftleben zeigen aber eine deutliche Abhängigkeit von der Dampfdichte, indem sich bei größerer Dichte auch ein größerer Wert der Geschwindigkeit errechnet: die benutzte Gleichung (5) setzt eben reine Rayleighsche Intensitätsverteilung voraus, während die Intensitätsverteilung bei den größeren Dichten von Senftleben und bei denen von G. v. Ubisch jedenfalls aus der Rayleighschen Intensitätsverteilung und der Intensitätsverteilung der Dispersionstheorie zusammengesetzt war. Man wird also bei noch kleinerer Dichte auch kleinere Werte von $\bar{q}$ erwarten.

Übrigens würde die Berücksichtigung des tatsächlich an den D-Linien eintretenden komplizierten Zemaneffektes — bei ähnlich angenäherter Rechnung wie bei Frl. v. Ubisch —

1) Ladenburg-Reiche, C. R. **158**, 1788, 1914.
2) Siehe besonders F. Reiche, Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 6, 1913.
3) Aus dem Ansatz (5a) folgt in zweiter Annäherung

$$A_L=\frac{C}{\sqrt{2}}-C^2\left(\frac{1}{\sqrt{3}}-\frac{1}{4}\right)\cdots$$

noch etwas größere Werte von $\bar{q}$ liefern als Gleichung (6).

Aussichtsreich erscheint es hiernach, die Versuche mit Spektrallinien zu wiederholen, die einen normalen Zeemaneffekt zeigen — wie z. B. die Lithiumlinien —, wobei vor allem auf die Dampfdichte zu achten sein wird. Sobald die geeigneten Apparate frei werden, sollen derartige Versuche hier ausgeführt werden.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1914.

(Eingegangen 10. Juni 1914.)

Über die Theorie der schwarzen Strahlung.

Von A. J. Dempster.

Im folgenden sollen kurz einige Überlegungen mitgeteilt werden, die vor mehreren Wochen an das Phil. Mag. in ausführlicher Darstellung geschickt wurden und demnächst im Drucke erscheinen. Diese Zusammenfassung dürfte von Interesse sein, da inzwischen von anderer Seite eine eingehende Erörterung eines in meiner Arbeit benutzten Prozesses veröffentlicht worden ist[1]).

Eine Methode, Wellenlängen in andere überzuführen durch die Anwendung von Prozessen, für welche thermodynamische Überlegungen angestellt werden können, wird geboten durch die Änderungen, welche in einer Schwingung durch Amplituden- und Phasenstörungen verursacht werden. Lord Rayleigh[2]) betrachtet den Fall, wo die Amplitude einer einfachen Schwingung so variiert wird, daß die Bewegung durch

$$2\,(1+\cos 2\pi mt)\cos 2\pi\nu t$$

ausgedrückt wird. Dies läßt sich als die Summe von drei einfachen Schwingungen schreiben

$$2\cos 2\pi\nu t+\cos 2\pi(\nu+m)t+\cos 2\pi(\nu-m)t.$$

Wenn man also einen mit monochromatischer Strahlung erfüllten Raum hat, kann man daraus Strahlung von anderen Wellenlängen bekommen, indem man sie durch eine Öffnung in einen anderen Raum austreten läßt, wobei in der Öffnung ein geschwärzter Keil hin- und hergeschoben wird, so daß die Amplitude wie oben geändert wird.

Auch durch Phasenstörungen kann man die Wellenlänge einer Schwingung ändern, wie in der Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien in Geißlerröhren durch Druck gezeigt wird. Die Störungsfunktion

$$f(t)=\begin{cases}0 & t<0\\ \cos(2\pi\mu t+\vartheta) & 0<t<T\\ 0 & t>T\end{cases}$$

läßt sich durch das Fouriersche Integral als ein System von einfachen Schwingungen ausdrücken:

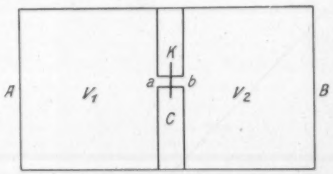
$$f(t)=\int_0^\infty I_0(\nu,\mu,\vartheta)\cos 2\pi\nu(t-\varphi)\,d\nu$$

und wenn wir viele solche hinsichtlich ihrer Phase unregelmäßig verteilte Wellenzüge haben, wird die resultierende Energieverteilung im Spektrum gegeben durch

$$\int_0^\infty I^2(\nu,\mu)\,d\nu,$$

wo $I^2(\nu,\mu)$ ein Mittelwert von $I_0^2(\nu,\mu,\vartheta)$ für verschiedene ϑ ist. Beträchtliche Verbreiterungen treten auch dann auf, wenn zum Beispiel T so groß ist, daß jeder Wellenzug 10^6 Wellen enthält.

Durch das folgende Gedankenexperiment können wir eine Anwendung auf die schwarze Strahlung machen.



AB ist ein evakuierter Zylinder mit vollkommen diffus reflektierenden Wänden. C ist ein reibungsloser Kolben mit einem Loch (a, b), welches durch die Klappe K geschlossen werden kann. Wenn wir in V_1 monochromatische Strahlung haben und die Klappe auf- und zumachen, so daß sie jedesmal eine Zeit T offen bleibt, so bekommen wir in V_2 endliche Wellenzüge, die einer verbreiterten Linie entsprechen. Nehmen wir an, daß der Kolben sich an dem Ende B befindet, und in V_1 Strahlung von der Energiedichte u ist. Durch einen unendlich kleinen Arbeitsaufwand können wir den Kolben unendlich langsam zum Ende A schieben, während die Klappe wie oben fortwährend geöffnet und geschlossen wird. Denn zu jeder Zeit ist die Gleichgewichtslage gegeben durch gleichen Druck und darum gleiche Strahlungsdichte an beiden Seiten. Durch die Arbeit von Epstein (loc. cit.) ist es sichergestellt, daß für die Bewegung der Klappe kein Energieaufwand nötig ist. In dieser Weise bekommt man in V_2

1) P. S. Epstein, Lichtdruck auf die vollkommen leitende Halbebene. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 449, 1914.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **27**, 461, 1889, Theory of sound, S. 73.

Strahlung von derselben Energiedichte und einer geänderten Energieverteilung.

Man kann aber zeigen, daß die Energieverteilungen der schwarzen Strahlungen bestehen bleiben müssen. Wenn V_1 mit schwarzer Strahlung gefüllt ist, und der Kolben von B nach A unendlich langsam geschoben wird, während die Klappe wie oben in Bewegung ist, müssen wir in V_2 wieder dieselbe schwarze Strahlung bekommen; denn sonst würde es möglich sein, wie in der Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes, durch das Hineinbringen eines Kohlenstäubchens die Strahlung in schwarze umzuwandeln, und so ohne Arbeitsleistung einen Kreisprozeß zu vollenden. Kurz ausgedrückt, wenn wir endliche Wellenzüge aus schwarzer Strahlung herausschneiden, dann muß die Bewegung, welche von der unregelmäßigen Zusammensetzung dieser Züge herrührt, derselben Energieverteilung entsprechen wie vorher. Dies kann man als eine Beschränkung von der vollkommenen Unordnung auffassen, welche für schwarze Strahlung angenommen wird, und dieses Ordnungsprinzip führt zu einem Gesetz für die Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers. Aber diese Sonderstellung für schwarze Strahlung, Phasenstörungen gegenüber, welche die Thermodynamik verlangt, ist eine Sonderstellung in bezug auf einen Prozeß, in welchem nur die elementaren Gesetze der Interferenz von Einfluß sind, und man würde vermuten, daß die Interferenztheorie nichts enthält, was eine Sonderstellung der schwarzen Strahlung erklären könnte. Es soll darum nur angedeutet werden, wie man zu einem falschen Strahlungsgesetz geleitet wird.

Wir können wie Planck die schwarze Strahlung charakterisieren durch die Störung, welche in einem Punkte vorkommt und dieselbe als Fourierreihe darstellen

$$E_z = \sum_{n=0}^{\infty} c(n) \cos\left(2\pi \frac{n}{D} t - \theta_n\right). \qquad (1)$$

Die Energie einer Schwingungszahl ν im Spektrum ist proportional zu $\overline{c^2(\nu)}$, wo $\nu = \frac{n}{D}$ gesetzt wird und der Mittelwert über einen kleinen Frequenzbereich genommen wird. Wenn wir einen abgeschnittenen Zug, welcher durch (1) für eine Zeit T gegeben wird, betrachten, können wir die Bewegung durch das Fouriersche Integral als Spektrum darstellen. Die resultierende Verteilung läßt sich berechnen, und das Resultat ist dasselbe, als ob wir die Energie $\overline{c^2(\mu)}\, d\mu$ in jedem Frequenzbereich $d\mu$ mit einer mittleren Funktion $I^2(\nu, \mu)$ verbreitert hätten. In der neuen Verteilung wird also $c^2(\nu)$ ersetzt durch

$$\int_0^{\infty} \overline{c^2(\mu)}\, I^2(\nu, \mu)\, d\mu.$$

Da die Energieverteilung dieselbe bleiben soll, muß

$$\overline{c^2(\nu)} - \int_0^{\infty} \overline{c^2(\mu)}\, I^2(\nu, \mu)\, d\mu = 0 \qquad (1)$$

sein, eine homogene Integralgleichung zweiter Art. Es läßt sich zeigen, daß $I^2(\nu, \mu)$ in ν und μ symmetrisch ist, und da die gesamte Energie dieselbe bleibt, folgt

$$\int I^2(\nu, \mu)\, d\mu = 1,$$

so daß die Lösungen von (1)

$$\overline{c^2(\nu)} = \text{const}$$

sind. Daß diese die einzigen Lösungen sind, kann man leicht beweisen (Hilbert, Gött. Nachr. 1912, S. 182).

Das wichtigste ist, daß diese Schwierigkeit nicht durch quantenhafte Emission beseitigt werden kann. Wir kommen also zu dem Schluß, daß die Schwierigkeiten in der Theorie der schwarzen Strahlung nicht durch Annahmen über die Vorgänge bei Emission oder Absorption vermieden werden können, sondern tiefer in der Natur des Lichtes selbst begründet sind.

Würzburg, Physikalisches Institut, 12. Juni 1914.

(Eingegangen 14. Juni 1914.)

Die chemische Konstante und die Anwendung der Quantentheorie nach der Methode der Eigenschwingungen auf die Zustandsgleichung eines idealen einatomigen Gases. (De chemische constante en de toepassing van de theorie der quanta volgens de methode der eigentrillingen op de toestandsvergelijking van een ideaal eënatomig gas.)

Von W. H. Keesom.

§ 1. In meiner früheren Veröffentlichung[1]) habe ich den Ausdruck für die Entropie S eines Gases behandelt, wie er aus der Anwendung der Quantentheorie auf die translatorische Molekularbewegung nach der Methode der Eigenschwingungen folgt. Dabei habe ich molekulare Drehungen und intramolekulare Bewegungen unberücksichtigt gelassen.

Es wurde da bemerkt, daß die chemische Konstante mit der additiven Konstante zusammenhängt, die auftritt, wenn man S für hohe Temperaturen entwickelt. In meiner jetzigen Ver-

1) Leiden Comm., Suppl. 33, Dezember 1913; diese Zeitschr. 15, 217, 1914.

öffentlichung beabsichtige ich darzutun, daß der Wert der chemischen Konstante, den man auf diese Weise aus dem Ausdruck für die Entropie ableitet (einem Ausdruck, der bereits von Tetrode angegeben worden war), mit den Werten dieser Konstante in befriedigender Übereinstimmung steht, welche den experimentellen Daten für die Dampfdrucke einatomiger Gase entsprechen.

§ 2. Wir wollen uns in der vorliegenden Arbeit auf die Betrachtung einatomiger Gase beschränken. Nimmt man für die Energieverteilung eine der Temperaturfunktionen an, die in der Quantentheorie auftreten, so kann man annehmen, daß die molekulare Drehbewegung, zumal bei den Molekülen eines einatomigen Gases, mit der translatorischen Bewegung in thermischem Gleichgewicht steht. Wenn man insbesondere die (von Planck angegebene) Temperaturfunktion zugrunde legt, die eine Nullpunktsenergie bedingt, so stellen auch in einem einatomigen Gase die molekularen Drehungen bei den Temperaturen, bei denen sie untersucht worden sind, eine im Vergleich zu jener der translatorischen Molekularbewegungen beträchtliche Energiemenge dar. Die charakteristischen Temperaturen Θ_0[1]), die nach dieser Hypothese für die Rotationsenergie bestimmend sind, sind indessen wegen des geringen Trägheitsmoments der einatomigen Moleküle so hoch, daß bei den erwähnten Temperaturen die Rotationsenergie der Moleküle noch nicht merklich von der zugehörigen Nullpunktsenergie abweicht. Ähnliches gilt für die Bewegungen innerhalb des Atoms. Die Beiträge, welche diese Drehungen des Atoms und die Bewegungen innerhalb des Atoms zur Entropie beisteuern, können daher als Null in Rechnung gesetzt werden. Wir wollen uns auf das Temperaturgebiet beschränken, in welchem dies der Fall ist[2]).

Ferner wollen wir annehmen, daß wir es mit einem idealen einatomigen Gase zu tun haben, so daß wir die Glieder, die von dem Einfluß des Volumens oder der wechselseitigen Anziehung der Moleküle herrühren, nicht in Betracht zu ziehen brauchen.

Die Entropie eines solchen Gases wird dann auf Grund der in Leiden Communications, Suppl. 30a[3]), entwickelten Hypothesen durch die im § 2a von Suppl. 33[1]) gegebenen Ausdrücke bestimmt.

§ 3. Zunächst sei bemerkt, daß, wie schon in Suppl. 33, § 2, aβ, erwähnt wurde, die Einführung der Nullpunktsenergie keine Änderung des Wertes herbeiführt, der für die chemische Konstante gefunden wird. Die Vergleichung des berechneten Wertes dieser Konstante mit dem Wert, der zum Beispiel von Sackur mit experimentellen Daten in Übereinstimmung gefunden wurde, kann also keine Entscheidung zwischen der Planckschen Formel mit oder ohne Nullpunktsenergie herbeiführen[2]).

§ 4. Wenn wir die Entwicklung von S für hohe Temperaturen in Gleichung (14) von Leiden Comm., Suppl. 33[3]), in der Form

$$S = C_S + Nk \log \text{nat}\, v + \frac{3}{2} Nk \log \text{nat}\, T + \Big| \\ + \text{Glieder von niedrigerer Größenordnung} \Big| \quad (1)$$

schreiben, so wird

$$C_S = Nk\left(4 + \frac{3}{2} \log \text{nat}\, \beta M\right). \quad (2)$$

Aus der Gleichung (13) der eben genannten Arbeit[4]) im Verein mit der Gleichung (18a) in Leiden Comm., Suppl. 30a[5]), folgt, daß

$$\beta = \frac{3}{5Nk} \frac{k^2}{h^2} \left(\frac{4\pi}{9N}\right)^{2/3} \quad (3)$$

ist.

Aus diesen Formeln folgt für die Entropiekonstante:

$$C_S = Nk \left| 4 + \log \text{nat} \frac{4\pi}{9} \frac{k^3}{Nh^3} \left(\frac{3M}{5Nk}\right)^{3/2} \right|. \quad (4)$$

Unter Zugrundelegung der früher[6]) angenommenen Werte:

$$N = 6{,}85 \cdot 10^{23} \text{ (nach Perrin)},$$
$$k = 1{,}21 \cdot 10^{-16},$$
$$\frac{h}{k} = 4{,}86 \cdot 10^{-11},$$

geht Gleichung (4) für

$$Nk = R$$

über in:

$$C_S = R \left| \frac{3}{2} \log \text{nat}\, M - 7{,}43 \right|. \quad (5a)$$

1) Leiden Comm., Suppl. 32a, 1913; diese Zeitschr. 15, 8, 1914.

2) Nach Messungen von Pier über die spezifische Wärme des Argons erstreckt sich dieses Temperaturgebiet für dieses Gas bis mindestens 2300° C. Wie Herr Prof. Einstein in einer Diskussion hervorgehoben hat, würde die Untersuchung der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen für ein einatomiges Gas mit hohem Atomgewicht, etwa für Quecksilber, großes Interesse bieten.

3) Diese Zeitschr. 15, 8, 1914.

1) Diese Zeitschr. 15, 219, 1914.

2) Herr Professor Sommerfeld bittet mich, mitzuteilen, daß er den Satz: „Nebenbei sei bemerkt . . . ." auf S. 139 der „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität" (Leipzig und Berlin, 1913), welcher den obigen Ausführungen widerspricht, zurückzieht, nachdem er seine diesbezüglichen Rechnungen revidiert hat.

3) Diese Zeitschr. 15, 219, 1914.

4) Leiden Comm., Suppl. 33, 1913; diese Zeitschr. 15, 219, 1914.

5) Diese Zeitschr. 15, 13, 1914.

6) Leiden Comm., Suppl. 30a, 1913; diese Zeitschr. 15, 8, 1914.

Nehmen wir die Werte von Millikan[1])

$$N = 6{,}06 \cdot 10^{23},$$
$$k = 1{,}37 \cdot 10^{-16},$$
$$\frac{h}{k} = 4{,}83 \cdot 10^{-11},$$

an, so finden wir:

$$C_S = R\left\{\frac{3}{2}\log \text{nat}\, M - 7{,}285\right\}. \qquad (5b)$$

Für die chemische Konstante C_{NE}, die aus C_S auf Grund der Beziehung[2])

$$C_{NE} = \frac{C_S - 2{,}5\,R + R \log \text{nat}\, Nk}{R \log \text{nat}\, 10}$$

abgeleitet wird, finden wir in CGS-Einheiten:

$$C_{NE} = \frac{3}{2}\log M + 3{,}60 \qquad (6a)$$

bzw.

$$C_{NE} = \frac{3}{2}\log M + 3{,}67. \qquad (6b)$$

Diese Werte weichen von denen, die Sackur mit den Dampfdrucken von Quecksilber und von Argon verglichen und recht gut bestätigt gefunden hat, nur um 0,35 bzw. 0,28 ab. In Anbetracht der Unsicherheit, die noch hinsichtlich mehrerer der bei dieser Vergleichung benutzten Größen herrscht, sowie in Anbetracht des Umstandes, daß einige der Hypothesen, auf die sich die Ableitung des Ausdrucks für die Entropie gründete, nur den Charakter von Näherungen tragen, können wir diese Übereinstimmung als eine sehr befriedigende bezeichnen.

§ 5. Die Beziehung (4) folgt auch aus der Gleichung (19a) der oben[3]) angeführten Arbeit von Sommerfeld[4]), wenn man, wie dies in den oben angegebenen Beziehungen (3) und (4) angenommen worden ist, die bei Sommerfeld auftretende Größe $\alpha = \frac{10}{9}$ setzt, und wenn man ferner in dem Ausdruck von Sommerfeld h durch $^1/_2 h$ ersetzt[5]). Diese letztere Änderung hängt damit zusammen, daß wir bei der Ableitung der hier angegebenen Ausdrücke die Annahme gemacht haben, daß wir es bei der Betrachtung der translatorischen Molekularbewegung mit Energieelementen von einer Größe $^1/_2 h\nu$ zu tun haben, wie ich dies im **§ 2** meiner früheren Arbeit[6]) wahrscheinlich zu machen versucht habe.

1) R. A. Millikan, diese Zeitschr. **14**, 796, 1913.
2) Vgl. O. Sackur, Ann. d. Phys. (4) **40**, 79, 1913.
3) Siehe Fußnote 2 auf S. 696, Spalte 2.
4) A. Sommerfeld, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität, S. 134.
5) Dies entspricht zugleich der Tatsache, daß die Einführung der Nullpunktsenergie keine Änderung im Werte der Entropiekonstante bewirkt.
6) Leiden Comm., Suppl. 30a, 1913; diese Zeitschr. **15**, 10, 11, 1914.

Gibt man zu, daß die übrigen Hypothesen mit genügender Annäherung gelten, so kann man den Umstand, daß wir im **§ 4** eine befriedigende Übereinstimmung mit experimentellen Daten erhalten haben, als eine Bestätigung der vorstehenden Annahme über die Größe der Energieelemente ansehen.

Leiden, März 1914.

(Nach einem Revisionsbogen von Leiden Comm., Suppl. 36b, 1914, aus dem Englischen übersetzt von Max Ikle.)

(Eingegangen 4. Juni 1914.)

Über eine exakte Dampfdruckberechnungsmethode.

Von Ivar W. Cederberg.

I.

Da die von van der Waals[1]) angegebene empirische Dampfdruckformel:

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right), \qquad (1)$$

(π_0 kritischer Druck, ϑ_0 absolute kritische Temperatur, p Dampfdruck, T absolute, also von $-273{,}09$[2]) an gezählte Temperatur, a eine Konstante) bekanntlich nur eine Orientierung über den Verlauf von Dampfdruckkurven gibt, weil die Größe a in geringem Maße von der Temperatur abhängig ist, habe ich den Beziehungen dieses Koeffizienten zur Temperatur eine ausführliche Untersuchung gewidmet, deren wichtigste Resultate unten mitgeteilt werden mögen[3]).

Schon Happel[4]) wies auf die regelmäßige Variation der Größe a hin, und zwar konstatierte er allgemein eine Abnahme mit steigender Temperatur. Das Gesetz dieser Abnahme hat er aber nicht näher untersucht.

Erst v. Jüptner[5]) hat eine derartige Untersuchung vorgenommen und verschiedene Formeln für die Funktion $a = F(T)$ aufgestellt. Indessen sind diese Formeln ziemlich kompliziert und geben außerdem die vorhandene Beziehung zwischen a und T nur in allererster Annäherung wieder, wie aus seinen diesbezüg-

1) Continuität d. flüss. u. gasf. Zustandes I, 2. Aufl., S. 158. Leipzig 1899.
2) Bei allen nachfolgenden Rechnungen ist als Nullpunkt der absoluten Temperaturskala $-273{,}09$ angenommen worden. Vgl. D. Berthelot, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 621, 1904.
3) Eine ausführlichere Darstellung des hier behandelten Gegenstandes soll später im Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens Arkiv f. matematik, fysik o. astronomi, Stockholm, veröffentlicht werden.
4) Ann. d. Phys. (4) **13**, 345, 1904.
5) Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 738, 1906; **60**, 101, 1907; **63**, 355, 1908.

lichen Arbeiten zu ersehen ist. Als allgemeinen Typus findet er eine allmähliche Abnahme des a-Wertes bis zu einem Minimum und von da ab ein ziemlich rasches Ansteigen bis zum Wert $+\infty$ bei der kritischen Temperatur.

Schames[1]) gibt einige bemerkenswerte Regelmäßigkeiten bezüglich des Verlaufs der a-Kurven an, indem er findet, daß die Lage des Minimums bei allen Stoffen derselben reduzierten Temperatur entspricht, und daß der Grenzwert von a beim kritischen Punkte im Gegensatz zur v. Jüptnerschen Annahme endlich, und zwar gleich dem a-Wert beim Erstarrungspunkt ist.

Wir sind also qualitativ über den Verlauf der a-Kurven orientiert, zahlenmäßig hat sich jedoch die Temperaturabhängigkeit der Größe a noch nicht ausdrücken lassen, oder wenigstens nur in großen Zügen. Dies liegt hauptsächlich in dem Umstand, daß die bei der Ableitung angewendeten kritischen Größen, insbesondere der kritische Druck, immer mit experimentellen Fehlern behaftet sind, die einen sehr großen Einfluß auf die Lage und Form der a-Kurven, besonders bei hohen Temperaturen, ausüben. Es hängt also der Verlauf der a-Kurven in wesentlichem Grade davon ab, welche Werte der kritischen Daten bei der direkten Ableitung aus den Dampfdruckbeobachtungen benutzt werden.

Um die recht verwickelten Verhältnisse von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus beherrschen zu können, muß daher der erwähnte Einfluß näher betrachtet werden, ehe man allgemeine Schlüsse über den wahrscheinlichsten Verlauf der a-Kurven ziehen kann.

Nehmen wir also zunächst an, daß die am leichtesten zu bestimmende kritische Größe, die kritische Temperatur, richtig ist, und sehen wir zu, in welcher Weise der Verlauf der a-Kurve beeinflußt wird, wenn wir für den kritischen Druck verschiedene Werte bei der Ableitung aus den Dampfdruckmessungen benutzen. Es sei also π_0 der bei der kritischen Temperatur beobachtete kritische Druck, π_0' der dieser Temperatur wirklich entsprechende Druck, und berechnen wir einmal die a-Kurve aus den Werten ϑ_0, π_0, das andere Mal aus ϑ_0, π_0', so erhalten wir:

$$a = (\log \pi_0 - \log p) \cdot T/(\vartheta_0 - T),$$
$$a' = (\log \pi_0' - \log p) \cdot T/(\vartheta_0 - T).$$

Hieraus folgt:

$$a - a' = (\log \pi_0 - \log \pi_0') \cdot T/(\vartheta_0 - T). \quad (2)$$

Es ist also der Unterschied zwischen den a-Kurven in den beiden Fällen natürlich von der Größe des Verhältnisses π_0/π_0' abhängig, aber von verschiedener Größe bei verschiedenen Temperaturen, und zwar wird er erst bei höheren Temperaturen beträchtlich und um so größer, je näher die Temperatur der kritischen liegt.

Wenn man nun eine Anzahl a-Kurven verschiedener Stoffe studiert, wie sie unter Anwendung der vorhandenen Beobachtungsdaten über kritische Größen und Dampfdrucke aus Gl. (1) direkt abgeleitet werden, so findet man nicht nur, daß diese Kurven ein Minimum aufweisen, wie schon oben erwähnt wurde, sondern auch die auffällige Tatsache, daß sie bei vielen Substanzen vollkommen symmetrisch in bezug auf eine gegen die Temperaturachse senkrechte Gerade durch den Minimumpunkt verlaufen. Diese Regel ist zwar nicht allgemein, aber trifft in sehr vielen Fällen zu, wie beispielsweise beim Benzol, Chlorbenzol, Normalpentan, Äthyläther usw. Außerdem bemerkt man, daß in den Fällen, wo keine Symmetrie vorhanden ist, die Abweichungen nicht im selben Sinne liegen.

Mit Rücksicht auf das oben bezüglich des Einflusses kleiner Beobachtungsfehler im kritischen Drucke auf den Verlauf der a-Kurven bei höheren Temperaturen Gesagte, erscheint somit die Annahme von vornherein sehr plausibel, daß die Abweichungen von der symmetrischen Gestalt nur auf eine Ungenauigkeit des benutzten kritischen Druckes zurückzuführen sind, und daß also die a-Kurve jedes Körpers symmetrisch verläuft, wenn nur der kritische Druck wirklich der beobachteten kritischen Temperatur entspricht.

Diese Annahme wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß es, wie wir unten sehen werden, in jedem besonderen Falle tatsächlich möglich ist, durch Erhöhung bzw. Senkung des beobachteten kritischen Druckes innerhalb der Fehlergrenzen die a-Kurve symmetrisch zu gestalten.

Dies bringt der große Vorteil einer einfachen mathematischen Formulierung mit sich, da es nämlich nunmehr eine relativ leichte Aufgabe ist, die Temperaturabhängigkeit des a-Wertes durch Formeln wiederzugeben.

Eine derartige Formel ist die folgende:

$$a = \alpha \cdot \beta^{\left(\frac{T}{\vartheta_0} - \gamma\right)^2}, \quad (I)$$

worin α den Minimalwert von a, β eine Konstante und γ die reduzierte Minimumtemperatur bedeuten.

Die Resultate einer Prüfung der obenstehenden Gleichung mögen hier nur an Wasser und Benzol vorgeführt werden[1]).

1) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 1017, 1913.

1) Ein umfangreiches Beweismaterial findet sich in meiner demnächst erscheinenden Arbeit im Kungl. Svenska

Wasser.

Die Dampfdrucke dieser Substanz sind von Scheel und Heuse[1]) (0—50° C), Holborn und Henning[2]) (50—200° C) und Holborn und Baumann[3]) (200° C bis zur krit. Temp.) besonders genau bestimmt worden. Kritische Daten nach den letztgenannten Forschern:

$$\vartheta_0 = 374 + 273{,}09 = 647{,}09,$$
$$\pi_0 = 164940 \text{ mm } Hg.$$

Wie man sich leicht überzeugt, läßt sich aus den genannten Messungen eine a-Kurve ableiten, die bei etwa 210° C ein Minimum hat, aber nicht symmetrisch verläuft, da das Ansteigen der Kurve auf der Seite der höheren Temperaturen steiler ist als bei den entsprechenden niederen Temperaturen. Nehmen wir jedoch an, daß der von Holborn und Baumann gefundene kritische Druck etwas zu hoch ist, findet man leicht, daß wenn dieser Wert auf etwa $\pi_0' = 164400$ mm Hg erniedrigt wird, die a-Kurve hierdurch einen symmetrischen Verlauf erhält, der vollständig durch Formel (I) dargestellt werden kann, wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht. Die erfolgte Änderung des kritischen Druckes ist nicht sehr erheblich und dürfte kaum die möglichen Beobachtungsfehler übersteigen.

Die Konstanten der Formel (I) sind:

$$\alpha = 3{,}1244,$$
$$\beta = 1{,}7887,$$
$$\gamma = 0{,}7500.$$

Wie die Tabelle zeigt, ist beinahe vollkommene Übereinstimmung zwischen den direkt abgeleiteten und nach Formel (I) berechneten a-Werten vorhanden, außer bei den Temperaturen in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes, wo die Differenzen wegen des hier sehr beträchtlichen Einflusses kleiner Beobachtungsfehler auf den a-Wert etwas größer sind.

Tabelle 1.
a-Kurve des Wassers.

t° C	p mm Hg	a beob.	a ber.	Differenz
0	4,579	3,3261	3,3261	+0,0000
10	9,210	3,3066	3,3070	—0,0004
20	17,539	3,2885	3,2890	—0,0005
30	31,834	3,2714	3,2719	—0,0005
40	55,341	3,2554	3,2558	—0,0004
50	92,54	3,2404	3,2407	—0,0003
60	149,19	3,2271	3,2266	+0,0005
70	233,53	3,2137	3,2135	+0,0002
80	355,10	3,2013	3,2012	+0,0001
90	525,80	3,1899	3,1899	+0,0000
100	760,00	3,1796	3,1796	+0,0000
110	1074,5	3,1702	3,1701	+0,0001
120	1488,9	3,1618	3,1616	+0,0002
130	2025,6	3,1543	3,1539	+0,0004
140	2709,5	3,1476	3,1472	+0,0004
150	3568,7	3,1418	3,1413	+0,0005
160	4633	3,1369	3,1363	+0,0006
170	5937	3,1328	3,1322	+0,0006
180	7514	3,1297	3,1290	+0,0007
190	9404	3,1271	3,1266	+0,0005
200	11647	3,1259	3,1251	+0,0008
210	14291	3,1249	3,1244	+0,0005
220	17376	3,1249	3,1247	+0,0002
230	20950	3,1259	3,1258	+0,0001
240	25064	3,1277	3,1278	—0,0001
250	29771	3,1306	3,1306	+0,0000
260	35127	3,1343	3,1343	+0,0000
270	41186	3,1392	3,1389	+0,0003
280	48011	3,1453	3,1444	+0,0009
290	55680	3,1520	3,1508	+0,0012
300	64290	3,1579	3,1580	—0,0001
310	73860	3,1659	3,1662	—0,0003
320	84480	3,1758	3,1752	+0,0006
330	96270	3,1855	3,1852	+0,0003
340	109300	3,1967	3,1961	+0,0006
350	123660	3,2107	3,2079	+0,0028
360	139480	3,2283	3,2206	+0,0077
370	157200	3,1270	3,2343	—0,1073

Vetenskapsakademiens Arkiv f. matematik, fysik o. astronomi, Stockholm.

1) Ann. d. Phys. (4) **31**, 715, 1910.
2) Ann. d. Phys. (4) **26**, 833, 1908.
3) Ann. d. Phys. (4) **31**, 945, 1910.

Benzol.

Die Dampfdrucke des Benzols sind von Young[1]) bestimmt worden. Kritische Daten sind nach ihm:

$$\vartheta_0 = 288{,}5 + 273{,}09 = 561{,}59,$$
$$\pi_0 = 36395 \text{ mm } Hg.$$

Tabelle 2.
a-Kurve des Benzols.

t° C	p mm Hg	a beob.	a ber.	Differenz
10	45,19	2,954	2,960	—0,006
20	74,13	2,938	2,939	—0,001
30	117,45	2,921	2,920	+0,001
40	180,20	2,905	2,903	+0,002
50	268,30	2,889	2,887	+0,002
60	388,51	2,874	2,874	+0,000
70	548,16	2,861	2,862	—0,001
80	755,0	2,850	2,851	—0,001
90	1008	2,849	2,843	+0,006
100	1335	2,841	2,835	+0,006
110	1739	2,835	2,830	+0,005
120	2230	2,829	2,826	+0,003
130	2821	2,825	2,823	+0,002
140	3520	2,822	2,823	—0,001
150	4335	2,823	2,823	+0,000
160	5300	2,820	2,820	—0,006
170	6386	2,826	2,830	—0,004
180	7617	2,837	2,835	+0,002
190	9045	2,843	2,843	+0,000
200	10650	2,853	2,851	+0,002
210	12453	2,866	2,862	+0,004
220	14521	2,872	2,874	—0,002
230	16825	2,882	2,887	—0,005
240	19352	2,902	2,903	—0,001
250	22182	2,922	2,920	+0,002
260	25329	2,945	2,939	+0,006
270	28852	2,961	2,960	+0,001
280	32782	2,954	2,982	—0,028

1) The Scient. Proc. Roy. Dubl. Soc., Vol. XII, Nr. 51, 1910.

Aus diesen Beobachtungen berechnet sich eine vollkommen symmetrische a-Kurve, so daß eine Änderung des beobachteten kritischen Druckes in diesem Falle nicht erforderlich ist. Die Resultate der Berechnung sind in der Tabelle 2 enthalten.

Die Konstanten der Formel (I) sind:

$$\alpha = 2{,}823,$$
$$\beta = 2{,}4206,$$
$$\gamma = 0{,}7356.$$

Die aus den Beobachtungen abgeleitete a-Kurve des Benzols hat einen ganz ähnlichen, aber bei weitem nicht so regelmäßigen Verlauf wie die des Wassers. Infolge der hier bedeutend größeren Beobachtungsfehler, die den einzelnen Dampfdruckmessungen anhaften, sind ziemlich deutliche Schwankungen vorhanden. Die berechnete Kurve schmiegt sich der beobachteten ganz vorzüglich an, wie die in der letzten Spalte verzeichneten, sehr geringfügigen Differenzen erkennen lassen.

Da die Berechnungsresultate auch in anderen von mir in großer Anzahl untersuchten Fällen gleich vortrefflich sind, wie in den oben behandelten Beispielen, darf wohl angenommen werden, daß Formel (I) die Temperaturabhängigkeit der Größe a allgemein genau wiedergibt.

Von großem Interesse ist ein Vergleich zwischen den Konstanten α, β und γ für verschiedene Substanzen. Ich teile unten in Tabelle 3 die Zahlenwerte dieser Konstanten für 16 Stoffe mit, deren a-Kurven sämtlich fast vollständig durch Formel (I) dargestellt werden. Der beobachtete kritische Druck ist unter π_0, der der Berechnung zugrunde gelegte unter π_0' aufgeführt.

Aus dieser Tabelle geht nun unter anderem hervor, daß die Werte von π_0 und π_0' nur in wenigen Fällen voneinander verschieden sind, und zwar läßt sich wohl in diesen Fällen mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß die Differenz $\pi_0 - \pi_0'$ innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bleibt.

Ferner ersieht man, daß die Zahlenwerte der Konstanten β und γ, die innerhalb bestimmter Grenzen geändert werden können, ohne daß hierdurch ein beträchtlicher Einfluß auf den Verlauf der berechneten Kurve ausgeübt wird, ziemlich unabhängig von der Stoffnatur zu sein scheinen. Es ist ja auffällig, daß Stoffe, wie z. B. Jodbenzol und Kohlensäure, mit sehr weit auseinanderliegenden kritischen Temperaturen trotzdem ungefähr denselben Wert von β haben. Insbesondere aber ist die annähernde Konstanz des γ-Wertes hervorzuheben, was auf nichts anderes hinauskommt, als daß die von Schames bereits ausgesprochene oben erwähnte Regel von der Konstanz der reduzierten Minimumtemperatur annähernd richtig ist. Auf die hier berührten Verhältnisse komme ich weiter unten nochmals zurück.

Auch die zweite von Schames angegebene Regelmäßigkeit, nach der der Grenzwert von a bei der kritischen Temperatur dem a-Wert beim Erstarrungspunkt gleichgesetzt werden kann, wird annähernd bestätigt. Es ist nämlich eine bekannte Tatsache, daß für die meisten Körper der Tripelpunkt einer reduzierten Temperatur von ungefähr 0,5 entspricht, und da somit beide Temperaturpunkte symmetrisch in bezug auf das Minimum — das ja nach der obigen Tabelle durchschnittlich der reduzierten Temperatur 0,75 entspricht — liegen, werden die betreffenden a-Werte gleich sein.

Wenn wir jetzt in der ursprünglichen van der Waalsschen Formel anstatt der Größe a den Ausdruck (I) einführen, so resultiert die offenbar sehr exakte Dampfdruckgleichung:

$$\log \frac{\pi_0}{p} = \alpha \cdot \beta^{\left(\frac{T}{\vartheta_0} - \gamma\right)^2} \cdot \left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right), \qquad \text{(II)}$$

Tabelle 3.

Substanz	ϑ_0	π_0	π_0'	α	β	γ
Wasser	647,09	164 940	164 400	3,1244	1,7887	0,7500
Benzol	561,59	36 395	36 395	2,823	2,4206	0,7356
Fluorbenzol	559,04	33 912	33 912	2,900	2,2078	0,7489
Chlorbenzol	632,29	33 926	33 926	2,921	1,9888	0,7500
Brombenzol	670,09	33 912	33 912	2,906	2,1742	0,7500
Jodbenzol	721,09	33 912	33 912	2,907	2,1665	0,7500
Normalpentan	470,29	25 100	25 100	2,897	1,9006	0,7614
Isopentan	460,59	25 018	25 040	2,839	2,0422	0,7500
Normalhexan	507,89	22 510	22 430	3,000	2,0351	0,7838
Normalheptan	539,94	20 430	20 400	3,133	2,4115	0,7669
Diisopropyl	500,44	23 390	23 360	2,890	2,0287	0,7615
Kohlenstofftetrachlorid	556,24	34 181	34 110	2,775	2,4147	0,7337
Zinntetrachlorid	591,79	28 080	28 080	2,929	2,0411	0,7825
Äthyläther	466,89	27 060	27 060	2,959	2,1302	0,7884
Kohlensäure	304,44	55 400	55 400	2,839	2,1155	0,7985
Sauerstoff	155,09	38 000	38 000	2,320	1,5773	0,7093

die wir nunmehr zur Berechnung der gesamten Dampfdruckkurven der vorher gewählten Substanzen Wasser und Benzol heranziehen wollen. Der Berechnung liegen die bereits in Tabelle 3 aufgeführten Werte der Konstanten zugrunde.

Wasser.

Außer den vorher erwähnten Dampfdruckmessungen beim Wasser oberhalb 0° C, liegen Beobachtungen von Scheel und Heuse[1]) über die Dampfdrucke des unterkühlten, flüssigen Wassers bis zu —16° C vor. Bei noch tieferen Temperaturen lassen sich, wie Nernst[2]) durch Anwendung seines Wärmetheorems gezeigt hat, sehr wahrscheinliche Werte für den Wasserdampfdruck ableiten, obwohl es zurzeit eine physikalische Unmöglichkeit ist, das Wasser bei sehr tiefen Temperaturen flüssig zu erhalten. Die Übereinstimmung der nach Formel (II) berechneten Dampfdrucke mit den beobachteten und von Nernst bei tiefen Temperaturen aus einer Näherungsformel abgeleiteten ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, die das ganze Intervall von —173° C bis zur kritischen Temperatur umfaßt.

Man sieht, daß Formel (II) die gesamte Dampfdruckkurve des Wassers mit ganz vorzüglicher Genauigkeit wiedergibt — die Ab-

Tabelle 4.

Dampfdrucke des Wassers zwischen —173° C und der kritischen Temperatur.

t° C	p beob. mm Hg		p ber. mm Hg	Differenz
—173	$6{,}6 \times 10^{-16}$	Von Nernst berechnete Werte	$1{,}71 \times 10^{-16}$	$+4{,}89 \times 10^{-16}$
— 73	$2{,}5 \times 10^{-3}$		$2{,}517 \times 10^{-3}$	$-0{,}017 \times 10^{-3}$
— 20	0,940		0,941	—0,001
— 15	1,429	Scheel und Heuse	1,434	—0,005
— 10	2,144		2,147	—0,003
— 5	3,158		3,160	—0,002
0	4,579		4,579	+0,000
10	9,210		9,199	+0,011
20	17,539		17,514	+0,025
30	31,834		31,796	+0,038
40	55,341		55,292	+0,043
50	92,54		92,49	+0,05
60	149,19	Holborn und Henning	149,36	—0,17
70	233,53		233,63	—0,10
80	355,10		355,16	—0,06
90	525,80		525,82	—0,02
100	760,00		760,00	+0,00
110	1074,5		1074,7	—0,2
120	1488,9		1489,3	—0,4
130	2025,6		2026,6	—1,0
140	2709,5		2711,0	—1,5
150	3568,7		3570,9	—2,2
160	4633		4636,4	—3,4
170	5937		5940,6	—3,6
180	7514		7518,8	—4,8
190	9404		9410,2	—6,2
200	11647	Holborn und Baumann	11655	—8
210	14291		14296	—5
220	17376		17378	—2
230	20950		20951	—1
240	26064		25063	+1
250	29771		29770	+1
260	35127		35127	+0
270	41186		41192	—6
280	48011		48029	—18
290	55680		55702	—22
300	64200		64287	+ 3
310	73860		73855	+ 5
320	84480		84489	— 9
330	96270		96276	— 6
340	109300		109310	—10
350	123660		123690	—30
360	139480		139530	—50
370	157200		156960	+240
374 (krit. Temp.)	164040		164400	+540

1) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 4. Aufl., S. 359. 1912.
2) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. II, 313. 1909.

weichungen betragen meistens nur einige hundertstel Prozent, bei höheren Temperaturen sogar mehrfach weniger als 0,01 Proz. —, was dadurch ein besonderes Interesse gewinnt, daß es bekanntlich bisher nicht möglich war, das ganze Beobachtungsmaterial über Dampfdrucke des Wassers durch eine einzige Formel mit vergleichbarer Genauigkeit auszudrücken.

Benzol.

Außer von Young sind die Dampfdrucke dieser Substanz von Regnault[1]), sowie im Intervalle 70—120° C von Smith und Menzies[2]) ermittelt worden. Diesen Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle die Resultate der Berechnung nach Formel (II) gegenübergestellt:

Tabelle 5.

Dampfdrucke des Benzols zwischen 10° C und der kritischen Temperatur.

t° C	p beob. Young	Regnault	S. u. M.	p ber.
10	45,19	—	—	44,62
20	74,13	—	—	73,91
30	117,45	—	—	117,66
40	180,20	—	—	180,75
50	268,30	—	—	268,91
60	388,51	—	—	388,76
70	548,16	547,4	551	547,77
80	755,0	751,9	757,5	754,05
90	1008	1013	1018	1016,4
100	1335	1340	1348	1344,4
110	1739	1744	1751	1748,0
120	2230	2235	2240	2237,4
130	2821	2824	—	2823,8
140	3520	3521	—	3518,5
150	4335	4334	—	4333,0
160	5300	5271	—	5279,7
170	6386	6341	—	6371,8
180	7617	—	—	7622,2
190	9045	—	—	9045,7
200	10650	—	—	10658
210	12453	—	—	12475
220	14521	—	—	14515
230	16825	—	—	16799
240	19352	—	—	19349
250	22182	—	—	22188
260	25329	—	—	25347
270	28852	—	—	28856
280	32782	—	—	32750
288,5 (krit. Temp.)	36395	—	—	36395

Wie ersichtlich, sind auch hier die von den verschiedenen Forschern gemessenen Dampfdrucke mit der größten Genauigkeit von Formel (II) wiedergegeben.

Dasselbe Resultat erhält man nun ganz allgemein, und zwar lassen sich, wie ich gefunden habe, die Beobachtungen mit mindestens derselben Genauigkeit darstellen, als durch die vielfach benutzten, aber komplizierten Biotschen Formeln möglich ist. Die großen Vorzüge der hier angegebenen Berechnungsweise sind einleuchtend. Die ganze Aufgabe der Dampfdruckberechnung reduziert sich ja, nachdem die a-Kurve eventuell symmetrisch gemacht worden ist, auf die ganz einfache Ermittelung der in die Funktion (I) eingehenden drei Konstanten.

Wir besitzen also in Formel (II) eine exakte Dampfdruckgleichung, die uns in einfachster Weise die vollständige Darstellung der Dampfdruckkurve eines beliebigen Stoffes erlaubt.

II.

Da die van der Waalssche Relation (1) als spezielle Form der allgemeinen, reduzierten Dampfdruckgleichung:

$$\frac{p}{\pi_0} = F\left(\frac{T}{\vartheta_0}\right) \qquad (3)$$

aufgefaßt werden kann, und die Funktion $F\left(\frac{T}{\vartheta_0}\right)$ entsprechend der Theorie der übereinstimmenden Zustände als universell zu betrachten ist, war van der Waals selbst der Meinung, daß der Faktor a für alle Substanzen den gleichen Zahlenwert besitzt. Bekanntlich kann diese Auffassung nicht mehr aufrecht erhalten werden, da kein Zweifel darüber herrschen kann, daß die Größe a mit der Substanznatur veränderlich ist, wie besonders durch das jetzt vorliegende Beobachtungsmaterial über Dampfdrucke der verflüssigten Edelgase mit Sicherheit festgestellt worden ist[1]).

Da somit die Theorie der übereinstimmenden Grenzkurve flüssig-gasförmig unmöglich Ausdruck eines Naturgesetzes sein kann, liegt es nahe anzunehmen, daß in der obigen allgemeinen Gleichung (3) die Funktion $F\left(\frac{T}{\vartheta_0}\right)$ zwar für alle Stoffe dieselbe Form hat, aber nicht im Sinne der genannten Theorie universell ist, sondern eine Konstante enthält, die den Abweichungen der verschiedenen Körper voneinander Rechnung trägt. Es könnten natürlich deren mehrere sein, aber da schon die Annahme von der Universalität der Funktion $F\left(\frac{T}{\vartheta_0}\right)$ für bestimmte Stoffgruppen eine gute Näherung darstellt, läßt sich wohl mit Anspruch auf Wahrscheinlichkeit an der obigen Annahme festhalten.

Betrachten wir dementsprechend den Faktor a

1) Mém. de l'Acad. **26**, 339, 1862.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1453, 1910.

1) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 238, 1912.

in der van der Waalsschen Gleichung (1) als Stoffkonstante, so erweist sich dennoch diese Formel als zu ungenau, um die Drucktemperaturverhältnisse bei einem einzelnen Körper richtig darzustellen, da die Größe a etwas mit der Temperatur veränderlich ist, wie wir gesehen haben.

Berücksichtigen wir diese Temperaturabhängigkeit des a-Wertes, so ist also zu erwarten, daß in einer Formel, die a als Temperaturfunktion darstellt, nur eine Stoffkonstante vorkommt.

Diese Erwartung bestätigt sich nun auch, denn wir fanden bereits oben (Tabelle 3), daß in der Formel (I), die den Verlauf der a-Kurven auf das Genaueste wiedergibt, die Konstanten β und γ tatsächlich unabhängig von der Substanznatur zu sein scheinen, indem sie Zahlenwerte haben, die von 2 bzw. 3/4 nicht viel abweichen.

Bei der starken Abhängigkeit des Verlaufs der a-Kurven von den benutzten Beobachtungen über Dampfdrucke und kritische Daten kann von einer absoluten Konstanz der betreffenden Konstanten natürlich nicht die Rede sein, aber offenbar läßt sich vermuten, daß die Formel:

$$\log \frac{\pi_0}{p} = \alpha \cdot 2^{\left(\frac{T}{\vartheta_0}-\frac{3}{4}\right)^2} \cdot \left(\frac{\vartheta_0}{T}-1\right), \qquad \text{(III)}$$

die also außer den direkt beobachteten kritischen Daten ϑ_0 und π_0 nur eine einzige aus den Beobachtungen zu entnehmende Konstante α enthält, wenigstens für normale Stoffe eine bei ihrer Einfachheit sehr gute Darstellung von Dampfdruckkurven geben soll.

Berechnet man die Werte des Faktors α der obigen Gleichung aus den Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen für eine Reihe von Stoffen, so findet man tatsächlich nur eine unregelmäßige Variation innerhalb ganz enger Grenzen ohne Anzeichen einer systematischen Temperaturabhängigkeit. Für Benzol variiert zum Beispiel der α-Wert bei Anwendung der Youngschen Messungen nur zwischen 2,82 und 2,84 im Intervalle 10—200° C; bei höheren Temperaturen ergeben sich allerdings etwas höhere Zahlen.

Um die Resultate einer Berechnung nach Formel (III) mit den früher nach (II) erlangten vergleichen zu können, sei wiederum die Dampfdruckkurve des Benzols berechnet. Während wir also vorher die Konstanten α, β und γ so wählten, daß die aus den Youngschen Dampfdruckbeobachtungen abgeleitete a-Kurve möglichst gut durch Formel (I) ausgedrückt wurde, wollen wir nunmehr die generellen Werte der beiden letzten Konstanten benutzen und die hierdurch erfolgte Änderung der berechneten Dampfdruckkurve untersuchen.

Die unter Anwendung der folgenden Konstanten:

$$\left.\begin{aligned}\vartheta_0 &= 561{,}59\\ \pi_0 &= 36395\end{aligned}\right\} \text{Young}$$
$$\alpha = 2{,}8242$$

nach Formel (III) berechneten Dampfdrucke sind in Tabelle 6 mit den Beobachtungen von Regnault[1]) und Young[2]) verglichen.

Tabelle 6.
Dampfdruckkurve des Benzols.

t^0 C	p beob. Young	p beob. Regnault	p ber.
10	45,19	45,25	46,10
20	74,13	75,65	75,65
30	117,45	120,24	119,50
40	180,20	183,62	182,44
50	268,30	271,37	270,19
60	388,51	390,10	389,31
70	548,16	547,42	547,22
80	755,0	751,9	752,00
90	1008	1013	1012,9
100	1335	1340	1339,3
110	1739	1744	1741,3
120	2230	2235	2230,1
130	2821	2824	2816,7
140	3520	3521	3512,7
150	4335	4334	4330,4
160	5300	5271	5282,3
170	6386	6341	6381,6
180	7617	—	7642,4
190	9045	—	9078,0
200	10650	—	10705
210	12453	—	12538
220	14521	—	14596
230	16825	—	16895
240	19352	—	19457
250	22182	—	22304
260	25329	—	25459
270	28852	—	28949
280	32782	—	32806
288,5 (krit. Temp.)	36395	—	36395

Wir können natürlich nicht erwarten, daß die Youngschen Messungen in diesem Falle ebenso gut dargestellt werden, wie durch die vorher ausgeführte Berechnung. Die berechneten p-Werte weichen jedoch unter 170° C nicht sehr erheblich von den früher berechneten ab und dürften wohl die wahrscheinlichsten Drucke darstellen, indem sie im allgemeinen zwischen den Beobachtungen von Young und Regnault liegen. Oberhalb 170° C sind sie im Vergleich zu den Youngschen Zahlen etwas zu hoch.

Die Ergebnisse einer ausgedehnten Prüfung sollen demnächst veröffentlicht werden[3]). Es sei jedoch schon an dieser Stelle vorausgeschickt,

1) l. c., S. 13.
2) l. c., S. 13.
3) l. c., S. 1.

daß sich hierbei eine Bestätigung im vollsten Umfange für normale Stoffe ergeben hat, indem die Formel stets die wahrscheinlichsten Drucke im weitesten Temperaturbereich gibt und zahlreicher wichtiger Anwendungen fähig ist. Für assoziierte Stoffe allerdings weichen die Werte der Konstanten β und γ etwas erheblicher von den in Gl. (III) benutzten Mittelwerten ab, so daß hier die genauere Formel (II) anzuwenden ist.

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll, ist eine einfache Beziehung der Konstante a zur Verdampfungswärme vorhanden.

Es liegt also hier der seltene Fall vor, daß eine allgemein gültige, sehr genaue Dampfdruckformel außer Zahlenfaktoren nur physikalisch wohldefinierte Größen enthält.

III.

Auf die oben angedeutete Beziehung der Konstante a zur Verdampfungswärme sei schließlich etwas näher eingegangen.

Allgemein ergibt sich aus der Clausius-Clapeyronschen Formel:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V-v)} \tag{4}$$

(λ molekulare Verdampfungswärme, V, v das Molekularvolumen des Dampfes bzw. der Flüssigkeit) in Verbindung mit der differenziierten van der Waalsschen Gleichung (1):

$$\frac{d\log p}{dT} = a\cdot\frac{\vartheta_0}{T^2} - \frac{da}{dT}\left(\frac{\vartheta_0}{T}-1\right) \tag{5}$$

und der Exponentialformel (I) folgende Beziehung:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\lambda}{p(V-v)} = T\cdot\frac{d\ln p}{dT} = \\ &\frac{a}{M\cdot\beta^{\left(\frac{T}{\vartheta_0}-1\right)^2}}\cdot\left[\frac{\vartheta_0}{T}+2\ln\beta\left(\frac{T}{\vartheta_0}-1\right)\left(\frac{T}{\vartheta_0}-\gamma\right)\right], \end{aligned}\right\} \tag{IV}$$

wo M den Modulus der Briggschen Logarithmen bezeichnet.

Da $\gamma = 3/4$ gesetzt werden kann, ergibt sich hieraus für $T = 3/4\,\vartheta_0$:

$$a = \frac{3}{4}\cdot M\cdot\frac{\lambda_0}{p_0(V-v)_0}, \tag{6}$$

wenn der Index $_0$ die damit bezeichneten Größen auf die genannte Temperatur zurückführt.

Setzen wir als vereinfachende Annahme die Gültigkeit der Gasgesetze für den Flüssigkeitsdampf voraus und vernachlässigen wir das Volum der Flüssigkeit gegenüber demjenigen des Dampfes, was wohl im allgemeinen nicht unzulässig sein dürfte, so finden wir die annähernde Beziehung:

$$a = \frac{M\cdot\lambda_0}{R\cdot\vartheta_0}, \tag{7}$$

wo R die allgemeine Gaskonstante bezeichnet.

Um zu beweisen, daß Formel (IV) bei der Berechnung von Verdampfungswärmen (oder dp/dT) sehr gute Dienste leistet, mag die Verdampfungswärme des Wassers zwischen 100° und 180° C unten berechnet werden. Für diese Temperaturen liegen Beobachtungen über die genannte Größe von Holborn und Henning[1]) vor, sowie direkte Messungen des spezifischen Volums des gesättigten Wasserdampfes von Knoblauch, Linde und Klebe[2]). Das spezifische Volum des flüssigen Wassers nehmen wir bei 100° und 110° C zu 1,0, zwischen 120° und 180° C zu 1,1 an. Das mechanische Wärmeäquivalent wird zu 31406 angenommen, wenn p in mm Hg, $(V-v)$ in ccm ausgedrückt wird. Für die Konstanten a, β und γ der Formel (IV) setzen wir die früher mitgeteilten Werte ein. Die Resultate der Berechnung sind in der nachfolgenden Tabelle 7 enthalten.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten von λ, die auf etwa 2 Promille geht, ist durchaus befriedigend in Anbetracht des Umstandes, daß die in die

Tabelle 7

Verdampfungswärme des Wassers zwischen 100° und 180° C.

t° C	p mm Hg	$V-v$ ccm	$\lambda_{beob.}$ 15° Kal.	$\lambda_{ber.}$ 15° Kal.	Differenz
100	760,0	1673 × H_2O Mol.-Gew.	538,7 × H_2O Mol.-Gew.	539,4 × H_2O Mol.-Gew.	−0,7 × H_2O Mol.-Gew.
110	1074,5	1210 × „ „	532,1 × „ „	533,1 × „ „	−1,0 × „ „
120	1488,9	891,1 × „ „	525,3 × „ „	526,3 × „ „	−1,0 × „ „
130	2025,6	667,9 × „ „	518,2 × „ „	519,6 × „ „	−1,4 × „ „
140	2709,5	508,0 × „ „	510,9 × „ „	512,4 × „ „	−1,5 × „ „
150	3568,7	392,0 × „ „	503,8 × „ „	505,2 × „ „	−1,4 × „ „
160	4633	306,2 × „ „	496,6 × „ „	497,5 × „ „	−0,9 × „ „
170	5937	241,9 × „ „	489,4 × „ „	489,5 × „ „	−0,1 × „ „
180	7514	193,2 × „ „	482,2 × „ „	481,4 × „ „	+0,8 × „ „

1) Ann. d. Phys. (4) **29**, 441, 1000.
2) Mitteil. über Forschungsarb. d. Ver. d. Ingenieure, Heft 21, S. 57. 1905.

Berechnung eingehenden experimentell ermittelten Größen nur auf etwa 1—2 Promille bekannt sind. Insbesondere können die Unsicherheiten der Temperaturmessung bei den Messungen von Knoblauch, Linde und Klebe beträchtliche Fehler verursachen.

Zusammenfassung.

1. Die Temperaturabhängigkeit des in die van der Waalssche Dampfdruckgleichung:

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a\left(\frac{\vartheta_0}{T} - 1\right)$$

eingehenden Faktors a wurde näher untersucht und eine einfache Exponentialformel für die Temperaturfunktion $a = F(T)$ aufgestellt.

2. Durch Kombination dieser Funktion mit der van der Waalsschen Gleichung entstand eine Dampfdruckformel, die die vollständige Darstellung der gesamten Dampfdruckkurve eines beliebigen Stoffes ermöglichte. Insbesondere gelang es, die Dampfdrucke des Wassers von den tiefsten Temperaturen bis zum kritischen Punkte in vorzüglicher Übereinstimmung mit den neuesten experimentellen Befunden zu berechnen.

3. Es wurde darauf hingewiesen, daß zwei in diese Formel eingehende Konstanten wahrscheinlich unabhängig von der Substanznatur sind und eine Näherungsgleichung aufgestellt, die nur physikalisch wohldefinierte Größen enthält, aber ebenfalls sehr gute Resultate gibt.

4. Die Anwendbarkeit der Formel zur Berechnung von Verdampfungswärmen wurde nachgewiesen und im Anschluß hieran eine Berechnung der Verdampfungswärme des Wassers zwischen 100° und 180°C ausgeführt.

Berlin, Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität, Juni 1914.

(Eingegangen 10. Juni 1914.)

Über die magnetische Umwandlung und ihre Nomenklatur.

Von Kôtarô Honda.

Bis in die letzten Jahre herrschten verschiedene Meinungen über die magnetische Umwandlung. Die Physiker haben meistens die Umwandlung für eine allmählich vor sich gehende Änderung gehalten, während viele Metallurgen sie als eine Phasenumwandlung bei bestimmter Temperatur angenommen haben. Die Tatsache, daß von Zimmertemperatur an die starke Magnetisierung mit steigender Temperatur immer mehr abnimmt, bis sie bei der sogenannten Umwandlungstemperatur praktisch verschwindet, spricht zugunsten der ersten Ansicht. Es ist auch schon lange bekannt, daß diese Umwandlung von einer Wärmeerscheinung begleitet ist; und dies ist der Grund, warum die Metallurgen, die sich mit den Wärmeerscheinungen beschäftigten, die Umwandlung für eine Phasenumwandlung hielten. Das Bedenken, ob die magnetische Umwandlung nicht etwas anderes als eine Phasenumwandlung sei, wurde zuerst von Le Chatelier[1]), dann von P. Weiss[2]) und C. Benedicks[3]) geäußert. Vor kurzem hat der Verfasser[4]) eine Arbeit veröffentlicht, in der die Magnetisierung und die Wärmeerscheinung bei der Umwandlung gleichzeitig beobachtet und miteinander genau verglichen wurden. Die wichtigsten Resultate sind die folgenden:

1. In Eisen, Nickel und Kobalt beobachtet man bei der magnetischen Umwandlung eine deutliche Wärmeerscheinung. Sie vollzieht sich nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in einem weiten Temperaturintervall.
2. Diese Wärmeerscheinung ist von der Feldstärke unabhängig und nur von dem innern Zustande abhängig.
3. Die Anfangstemperatur der magnetischen Umwandlung beim Abkühlen und ihre Endtemperatur bei der Erhitzung fallen mit den entsprechenden Temperaturen der Wärmeerscheinungen zusammen.
4. In einer bestimmten Feldstärke gehört zu jeder Temperatur der magnetischen Umwandlung eine bestimmte Magnetisierungsintensität, die vom Erhitzungs- oder Abkühlungsintervall ganz unabhängig ist.
5. In schwachen Feldern vollzieht sich die magnetische Umwandlung in einem kleinen Temperaturintervall. Mit zunehmender Feldstärke wird das Intervall stark vergrößert, und in einem starken Feld beginnt die Magnetisierung von Zimmertemperatur an allmählich abzunehmen.

Die Wirkung der Temperatur auf die Magnetisierung ist von zweierlei Art, und zwar ist die beobachtete Änderung der Magnetisierung die Summe dieser Wirkungen. Die erste Wirkung, die in schwachen Feldern ausgeprägt ist und mit steigender Feldstärke abnimmt, ist die, daß die Magnetisierung, ähnlich wie bei einer mechanischen Erschütterung, verstärkt wird. Sie wird gewöhnlich in der Theorie des Magnetismus nicht berücksichtigt. Die zweite ist eine

1) Revue de Métallurgie **1**, 213, 1904.
2) Arch. de Genève **27**, 1, 1909.
3) Journ. of the Iron and Steel Institute Nr. 2, S. 242, 1912.
4) Science Rep. **2**, 69, 1913.

reversible Wirkung der Temperatur, die Magnetisierung bei steigender Temperatur abzuschwächen. In starken Feldern ist nur diese reversible Wirkung vorhanden. Unter 5 ziehen wir daher nur diese Wirkung in Betracht.

Aus den obigen Resultaten können wir folgendes schließen: Im Temperaturintervall der magnetischen Umwandlung der ferromagnetischen Substanzen geht eine mit der Temperatur fortschreitende intermolekulare Änderung vor sich. Die Änderung der Magnetisierung und die damit zusammenhängende Wärmeerscheinung sind die Konsequenz dieser Veränderung. Die Resultate 1, 2 und 4 stimmen mit dieser Betrachtung sehr gut überein. Wie groß ist dann das Intervall der magnetischen Umwandlung? In Übereinstimmung mit den Tatsachen 1, 3 und 5 können wir wohl sagen, daß, wenn auch der größte Teil des Vorgangs bei einem Temperaturintervall von ca. 100 Graden vor sich geht, das ganze Intervall streng genommen sich von Zimmertemperatur (oder einer noch tieferen Temperatur) bis zur Endtemperatur der magnetischen Umwandlung erstreckt. Die magnetische Umwandlung ist daher nicht eigentlich eine Phasenumwandlung, sondern eine mit der Temperatur fortschreitende intermolekulare Änderung.

In den ferromagnetischen Theorien von P. Weiss[1]) und R. Gans[2]) wurde keine Zustandsänderung angenommen; sie haben daher nur die Änderung der spezifischen Wärme bei der Umwandlung betrachtet. In Wirklichkeit aber zeigt sich bei der Umwandlung eine ausgeprägte Wärmeerscheinung.

Die magnetische Umwandlung ist, wie wohl bekannt, mit den Änderungen anderer Eigenschaften verknüpft, d. h. den Änderungen der Ausdehnung, des elektrischen Widerstands und der thermoelektrischen Kraft. Neulich hat der Verfasser[3]) mit Herrn Y. Ogura durch eine gleichzeitige Beobachtung der Magnetisierung und des elektrischen Widerstands ferromagnetischer Körper gezeigt, daß die Änderung des Widerstands in bezug auf die Temperatur ganz allmählich eintritt und mit der Magnetisierungsänderung völlig parallel vor sich geht (Fig. 1). Dieses Verhalten der Widerstandsänderung stimmt mit der obigen Auffassung der magnetischen Umwandlung gut überein. Die schöne Arbeit von Charpy und Grenet[4]) zeigt, daß die Änderung der Ausdehnung der kohlenstoffarmen Stähle sich mit steigender Temperatur ganz all-

Honda und Ogura

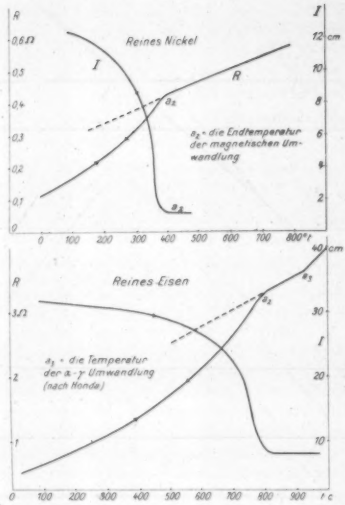


Fig. 1.

mählich vollzieht, bis sie durch die $\alpha\gamma$-Umwandlung (nach der Benennung des Verfassers) unterbrochen wird. Die Änderung ist ganz ähnlich wie die der Magnetisierung. Die Längenänderung bei der $\alpha\gamma$-Umwandlung und die bei der Rekaleszenz ist auch zu beobachten (Fig. 2). W. Broniewski[1]) hat die thermo-

Charpy und Grenet

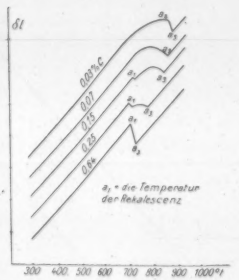


Fig. 2.

elektrische Kraft von Eisen—Kupfer bei höheren Temperaturen eingehend untersucht. Aus seinen Kurven sieht man sofort, daß die elektro-

1) Arch. de Genève (4) **31**, 5, 1911.
2) Gött. Nachrichten 1910 und 1911.
3) Science Rep. **3**, 1914; Proc. of Tokio Phys.-Math. Soc. (2) **1**, 231, 1914.
4) Bulletin de la Société d'Encouragement **104**, 464, 882, 1903.

1) C. R. **156**, 1983, 1913.

motorische Kraft dieses Elements beim Abkühlen annähernd von der Anfangstemperatur der Ferromagnetisierung einen anormalen Verlauf anzunehmen beginnt. Diese Abweichung nimmt allmählich zu wie die entsprechende Änderung der Magnetisierung. Bei der $\alpha\gamma$-Umwandlung bei 950° und der Rekaleszenz bei 730° hat er auch in den T.E.K.-Temperaturkurven einen ausgeprägten Knick gefunden (Fig. 3). Eine ähn-

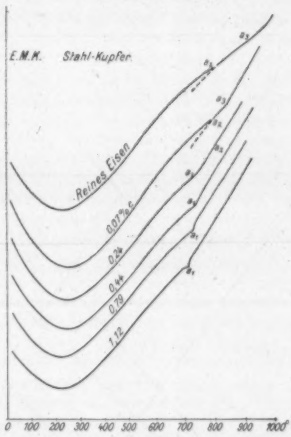


Fig. 3.

liche Änderung der thermoelektrischen Kraft infolge der Temperatur hat C. Dannecker[1]) gefunden für Nickel und Kobalt. Meine Auffassung von der magnetischen Umwandlung ist daher durch die zuletzt genannten drei Beobachtungen nochmals bestätigt worden.

Zum Schluß möchte ich hier eine Bemerkung über die Nomenklatur der magnetischen Umwandlung anfügen. Die sogenannte Temperatur der magnetischen Umwandlung ist nur die Endtemperatur der Umwandlung, aber nicht die Temperatur, in der der Umwandlungsvorgang sich vollzieht. Diese Temperatur ist aber nicht genau definierbar, weil der Übergang vom ferromagnetischen Zustande zum paramagnetischen kontinuierlich ist. Dieser Temperatur sind bisher verschiedene Namen gegeben:

1. Kritischer Punkt (critical point, point critique),
2. Kritisches Intervall (critical range),
3. Curiescher Punkt (point de Curie),
4. Umwandlungspunkt (point of transformation, point de la transformation).

Der erste ist von J. Hopkinson gegeben; der zweite ist oft von den Metallurgen gebraucht. Dieser Name ist aber nicht ganz richtig, weil, streng genommen, das Umwandlungsintervall sich, wie oben erwähnt, in einem weiten Intervall erstreckt und es schwer ist, seine genaue Grenze anzugeben. Der Name Curiescher Punkt ist auch nicht zu empfehlen, da das Verdienst von J. Hopkinson betreffend dieser Temperatur viel größer ist als das von Curie. Der letzte Name (4) ist etwas mißverständlich, weil er bedeutet, daß der Umwandlungsvorgang sich bei dieser Temperatur vollzieht, er aber in Wirklichkeit nur die Endtemperatur der Umwandlung ist. Nach meiner Meinung ist daher der älteste Name „Kritischer Punkt" (oder „Grenzpunkt") am zweckmäßigsten. Es verdient noch erwähnt zu werden, daß, wie man schon sieht, die Rekaleszenz etwas anderes ist als die magnetische Umwandlung[1]). Die Rekaleszenz erscheint nur in Stahl, besonders in kohlenstoffreichen Stählen. Ihr Entstehen ist auf die Ausscheidung des Ferrit und Cementit aus ihren Mischkristallen zurückzuführen.

1) Ann. d. Phys. **42**, 1504, 1913.

1) K. Honda u. H. Takagi, Science Rep. **1**, 207, 1912; Science Rep. **2**, 203, 1913.

Physikalisches Institut, Sendai, Japan.

(Eingegangen 8. Mai 1914.)

Über die Stabilität des Bohrschen Atommodelles.

Von Ludwig Föppl.

Das Bohrsche Atommodell[1]) ist eine Weiterbildung des Rutherfordschen Modelles[2]), das dieser auf Grund der Versuche über Streuung von α- und β-Teilchen beim Durchgang durch dünne Metallschichten aufgestellt hat, und wonach die positive Elektrizität im Gegensatz zum Thomsonschen Atommodell außerordentlich stark konzentriert ist, so daß der „positive Kern" als Punktladung angesehen werden kann, die von rotierenden Elektronenringen umgeben ist. Denken wir uns einen Elektronenring mit n, in gleichen Abständen auf dem Kreis vom Radius a verteilten Elektronen von der Ladung e, die mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit $2\pi\omega$ um den im Zentrum des Kreises befindlichen positiven Kern von der Ladung $N \cdot e$ rotieren, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

1) N. Bohr, Phil. Mag. (6) **26**, 1, 476, 857, 1913 und **27**, 506, 1914.
2) Rutherford, Phil. Mag. (6) **21**, 669, 1911.

$$\frac{N e^2}{a^2} = \frac{e^2}{4a^2} S + m (2\pi\omega)^2 \cdot a , \qquad (1)$$

wobei

$$S = \sum_{1}^{n-1} \frac{1}{\sin s \frac{\pi}{n}} .$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (1) rührt von der Abstoßung der $n-1$ übrigen Elektronen des Ringes her, während der zweite Term der Zentrifugalkraft zuzuschreiben ist.

Als abstoßende Kraft zwischen zwei Elektronen ist natürlich die Coulombsche Kraft angenommen. Daß ferner auch für die gegenseitige Wirkung der Elektronen und des positiven Kernes die Coulombsche Kraft umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung angesetzt werden muß, geht aus einer Arbeit von Darwin[1]) hervor, der zeigt, daß sich die experimentell gefundenen Streuungen bei keinem anderen Potenzgesetz der Kraft zwischen Kern und durchfliegenden α-Teilchen erklären lassen.

Die Gleichung (1) bestimmt nicht die Größe des Atoms, sondern liefert, wenn n und N gegeben sind, nur die Beziehung

$$a^3 \omega^2 = \text{const.}$$

Mit anderer Winkelgeschwindigkeit $2\pi\omega$ ändert sich demnach der Radius a, den man als Maß für die Atomgröße ansehen kann. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß ein solcher Elektronenring für eine allgemeine Störung in der Ringebene labil ist[2]). Beide Unstimmigkeiten sucht Bohr durch die Annahme zu beseitigen, daß jedes Elektron im Ring mit dem konstanten Drehmoment $\tau \frac{h}{2\pi}$ den positiven Kern umkreist, wobei h das Planckschе Wirkungsquantum und τ irgendeine ganze Zahl ist. Diese Annahme hat als erster J. W. Nicholson[3]) zur Veranschaulichung der Planckschen Quantenhypothese ausgesprochen. Sie führt, wenn mit $v = 2\pi a \omega$ die Geschwindigkeit des Elektrons bezeichnet wird, zu der Gleichung

$$mva = \tau \cdot \frac{h}{2\pi} , \qquad (2)$$

die in der Tat gemeinsam mit Gleichung (1) für jede ganze Zahl τ ein bestimmtes a und ω festlegt. Den verschiedenen ganzen Zahlen $\tau = 1, 2, 3 \ldots$ entsprechen die verschiedenen möglichen „stationären" Bewegungen des Bohrschen Atommodelles, die nach Bohrs Annahme ohne Ausstrahlung bestehen können. $\tau = 1$ bestimmt dabei den „permanenten" Zustand des Atoms, der von den verschiedenen Zuständen $\tau = 1, 2, 3 \ldots$ die größte kinetische Energie besitzt und somit als diejenige stationäre Bewegung anzusehen ist, der das System schließlich zustrebt und von der wir bei der Stabilitätsuntersuchung ausgehen wollen.

Den genannten Quantenansatz benutzt Bohr ferner zur Definition der Stabilität seines Modelles für Störungen in der Ringebene. Nach Bohr lautet nämlich die Bedingung der Stabilität[1]), daß die Totalenergie (Summe der kinetischen und potentiellen Energie) eines Systems für die stationäre Bewegung geringer ist, als für irgendeine gestörte, benachbarte Bewegung, für die aber die Konstanz des Drehmomentes jedes einzelnen Elektrons erhalten bleibt, so daß nur solche gestörte Bewegungen des Systems mit der stationären Bewegung in Vergleich zu ziehen sind, bei denen das Drehmoment jedes einzelnen Elektrons jederzeit den konstanten Wert $\frac{h}{2\pi}$ besitzt. Denkt man sich z. B. das ganze System infolge der Wirkung äußerer Kräfte im Verhältnis α ähnlich verändert, wobei $\alpha > 1$ eine Vergrößerung und $\alpha < 1$ eine Verkleinerung bedeutet, so müßten zwischen dem Radius a, der Elektronengeschwindigkeit v, dem Potential P und der kinetischen Energie T der gestörten Bewegung des Systems und den entsprechenden, durch den Index o charakterisierten Größen der ungestörten Bewegung wegen der Konstanz des Drehmomentes jedes Elektrons die folgenden Beziehungen bestehen:

$$\left.\begin{aligned} a = \alpha a_0 ; \quad v = \frac{1}{\alpha} v_0 ; \quad P = \frac{1}{\alpha} P_0 ; \\ T = \frac{1}{\alpha^2} T_0 . \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Da man die Gleichgewichtsbedingung (1) auch schreiben kann:

$$mv^2 = \frac{e^2}{a}\left(N - \frac{1}{4} S\right),$$

oder, was dasselbe ist,

$$2 T_0 = - P_0 , \qquad (4)$$

so findet man mit Hilfe von Gleichung (3) und (4) leicht

$$P + T = \frac{1}{\alpha} P_0 + \frac{1}{\alpha^2} T_0 = P_0 + T_0 + \\ + T_0 \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)^2 ,$$

d. h.

$$P + T > P_0 + T_0 .$$

1) Darwin, Phil. Mag. (6) **27**, 499, 1914.
2) Darauf machte J. W. Nicholson, Monthly Notices of Royal Astron. Soc. **72**, 682 ff., 1912, aufmerksam.
3) l. c., S. 679.

1) Phil. Mag. **26**, 477, 1913.

Für eine ähnliche Veränderung des Systems ist also tatsächlich jeder Elektronenring im Sinn der obigen Stabilitätsdefinition stabil, worauf auch Bohr[1]) hinweist. Bohr begnügt sich jedoch mit dieser einzigen Störung in der Ringebene und hält somit jeden Elektronenring in seiner Ebene für stabil. Die Störungen senkrecht zur Ebene, die Bohr ferner untersucht, zeigen, daß der einzelne Elektronenring im neutralen Atom ($N = n$) nur für $n < 8$ stabil ist, woran Bohr weitere Betrachtungen anknüpft.

Aufgabe dieser Zeilen soll es nun sein, die Stabilität des einzelnen Elektronenringes für Störungen in der Ringebene auf Grund der oben angeführten Bohrschen Stabilitätsdefinition streng mathematisch durchzuführen, wobei nicht nur die eine, schon von Bohr untersuchte ähnliche Veränderung des Systems in Betracht gezogen werden darf, sondern alle im Sinn der Stabilitätsdefinition möglichen gestörten Bewegungen des Elektronenringes.

Zur Stabilitätsuntersuchung diene uns folgendes, von Routh[2]) angegebene Stabilitätskriterium, das eine Verallgemeinerung des bekannten Dirichletschen Energiekriteriums der Stabilität der Ruhe auf die Stabilität einer stationären Bewegung bedeutet: Die Bewegung ist dann stabil, wenn die Gesamtenergie $E = P + T$ ein wirkliches Minimum oder Maximum ist für die betrachtete stationäre Bewegung bezüglich aller in E auftretenden Lagen- und Geschwindigkeitskoordinaten, die irgendwelche erste Integrale der Bewegungsgleichungen unverändert lassen.

Durch diese letzte einschränkende Bedingung verliert das Routhsche Kriterium für die Stabilitätsuntersuchungen in der Mechanik an Wert, da man sich in der Regel für die vollkommene Stabilität einer Bewegung interessiert, während das Kriterium nur eine partielle Stabilität sichern kann, da die mit der ungestörten Bewegung verglichenen gestörten Bewegungen einschränkenden Bedingungen in Form erster Integrale der Bewegungsgleichungen unterworfen sind. Dagegen ist das Kriterium für die Stabilitätsuntersuchung unseres Elektronenringes vortrefflich geeignet, da gerade in der früher angegebenen Bohrschen Stabilitätsdefinition solche erste Integrale auch für die gestörten Bewegungen erfüllt sein müssen: die Bedingungen der Konstanz des Drehmomentes jedes einzelnen Elektrons sind erste Integrale der Bewegungsgleichungen unseres Systems.

Denken wir uns also einen Ring von n Elektronen in seiner Ebene irgendwie gestört, so daß die Lage des $\varkappa$ten Elektrons durch die Polarkoordinaten $r_\varkappa$, $\vartheta_\varkappa$ bestimmt ist, so gelten die folgenden n Gleichungen:

$$m r_\varkappa^2 \cdot \frac{d\vartheta_\varkappa}{dt} = \frac{h}{2\pi} \quad (\varkappa = 1, 2 \ldots n). \tag{5}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen werden wir n Veränderliche, etwa die n Winkelgeschwindigkeiten $\frac{d\vartheta_\varkappa}{dt}$ aus der Gesamtenergie E eliminieren und feststellen, ob die Energie E in bezug auf die übrigbleibenden $3n$ Veränderliche $r_\varkappa$, $\vartheta_\varkappa$ und $\frac{dr_\varkappa}{dt}$ $(\varkappa = 1, 2, \ldots n)$ ein wirkliches Minimum oder Maximum gibt, in welchem Falle das System stabil ist.

Die kinetische Energie unseres Systems bei irgendeiner gestörten Bewegung in der Ringebene beträgt:

$$T = \frac{m}{2} \sum_1^n{}_\varkappa \left[\left(r_\varkappa \cdot \frac{d\vartheta_\varkappa}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dr_\varkappa}{dt} \right)^2 \right],$$

oder durch Elimination von $\frac{d\vartheta_\varkappa}{dt}$ mittelst Gleichung (5)

$$\left.\begin{aligned} T = \frac{m}{2} \sum_1^n{}_\varkappa \left[\left(\frac{h}{2\pi m r_\varkappa} \right)^2 + \left(\frac{dr_\varkappa}{dt} \right)^2 \right] = \\ = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_1^n{}_\varkappa \frac{1}{r_\varkappa^2} + \frac{m}{2} \sum_1^n{}_\varkappa \dot{r}_\varkappa^2, \end{aligned}\right| \tag{6}$$

wobei

$$\dot{r}_\varkappa = \frac{dr_\varkappa}{dt}.$$

Die potentielle Energie beträgt:

$$P = -N \sum_1^n{}_\varkappa \frac{e^2}{r_\varkappa} + \sum_1^n{}_\varkappa \sum_1^n{}_i \frac{e^2}{r_{i\varkappa}}, \tag{7}$$

wobei $r_{i\varkappa}$ die Entfernung des $\varkappa$ten Elektrons vom $i$ten bedeutet und in der Doppelsumme jede Entfernung zwischen zwei Elektronen nur einmal vorkommen darf.

Wir haben also festzustellen, ob der Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} E = P + T = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_1^n{}_\varkappa \frac{1}{r_\varkappa^2} - \\ - N \sum_1^n{}_\varkappa \frac{e^2}{r_\varkappa} + \sum_1^n{}_\varkappa \sum_1^n{}_i \frac{e^2}{r_{i\varkappa}} + \frac{m}{2} \sum_1^n{}_\varkappa \dot{r}_\varkappa^2 \end{aligned}\right| \tag{8}$$

für die stationäre Bewegung, bei der alle n Elektronen in gleichen Abständen auf dem Umfang

1) l. c., S. 480.
2) Routh, Die Dynamik der Systeme starrer Körper, Band 2, deutsch von Schepp, S. 75.

eines Kreises vom Radius a angeordnet sind, bezüglich der $3n$ unabhängigen Variablen $r_\varkappa$, $\vartheta_\varkappa$, $\dot{r}_\varkappa$; ($\varkappa = 1, 2, .. n$) zum Minimum oder Maximum wird. Die letztere Möglichkeit kommt sofort in Wegfall wegen des letzten Gliedes in Gleichung (8), das für die stationäre Bewegung Null ist, dagegen für gestörte Bewegungen beliebig groß gemacht werden kann, so daß man es jedenfalls immer erreichen kann, daß die Energie (8) der gestörten Bewegung größer ist als die der ungestörten Bewegung. Diese kann daher niemals ein wirkliches Maximum, sondern höchstens ein wirkliches Minimum liefern. Da das letzte Glied in der Gleichung (8) niemals negativ werden kann und für die stationäre Bewegung Null ist, so genügt es für die Stabilitätsuntersuchung, festzustellen, ob der Ausdruck auf der rechten Seite von Gleichung (8) ohne das letzte Glied für die stationäre Bewegung ein wirkliches Minimum liefert. Unser Problem hat sich also auf die Untersuchung des Ausdruckes

$$E^* = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_1^n{}_\varkappa \frac{1}{r_\varkappa^2} - N \sum_1^n{}_\varkappa \frac{e^2}{r_\varkappa} + \left| \right. \\ \left. + \sum_1^n{}_\varkappa \sum_1^n{}_i \frac{e^2}{r_{i\varkappa}} \right| \qquad (9)$$

reduziert, der nur noch von den $2n$ Variablen $r_\varkappa$, $\vartheta_\varkappa$ abhängt, so daß die Geschwindigkeitskoordinaten nicht mehr auftreten. Die Winkel $\vartheta_\varkappa$ kommen natürlich in der Doppelsumme

$$\sum_1^n{}_\varkappa \sum_1^n{}_i \frac{1}{r_{i\varkappa}} \text{ vor.}$$

Es ist nun nötig, den Ausdruck (9) in der Umgebung der die stationäre Bewegung in einem bestimmten Zeitpunkte definierenden Größen

$$\left. \begin{aligned} r_\varkappa &= a \\ \vartheta_\varkappa &= \frac{2\varkappa\pi}{n} \end{aligned} \right| \quad (\varkappa = 1, 2, 3 \ldots n)$$

zu entwickeln, wobei die ersten Differentialquotienten nach $r_\varkappa$ und $\vartheta_\varkappa$ alle Null sind, da dies die Bedingungen für die stationäre Bewegung sind, so daß erst die zweiten Ableitungen in der Taylorentwicklung für die Stabilitätsuntersuchung in Frage kommen. Bezeichnen wir mit $\varrho_\varkappa = r_\varkappa - a$ die unendlich kleine Änderung des Radius des $\varkappa$ten Elektrons und mit $\varphi_\varkappa = \vartheta_\varkappa - \frac{2\varkappa\pi}{n}$ die unendlich kleine Winkeländerung gegenüber der stationären Bewegung, so liefert uns die Taylorentwicklung von (9) eine quadratische Form in den $\varrho_\varkappa$, $\varphi_\varkappa$ und als Bedingung der Stabilität, daß diese quadratische Form positiv definit sein muß.

Da in E^* keine zeitlichen Differentialquotienten vorkommen, so läßt sich E^* auffassen als das Potential eines Systems von n Elektronen, die sich umgekehrt proportional dem Quadrat ihres Abstandes abstoßen und nach einem festen Punkt einerseits mit einer Kraft $\frac{Ne^2}{r_\varkappa^2}$ angezogen, andererseits mit einer Kraft $\frac{h^2}{4\pi^2 m} \cdot \frac{1}{r_\varkappa^3}$ abgestoßen werden. Die Gleichgewichtslage dieses Systems wird durch Nullsetzen der ersten Differentialquotienten des Potentials E^* nach $r_\varkappa$ und $\vartheta_\varkappa$ als ein System von n in gleichen Abständen auf einen Kreis vom Radius $r_\varkappa = a$ verteilten Elektronen gefunden, die vom Mittelpunkt in der angegebenen Weise angezogen bzw. abgestoßen werden. Wir haben somit die Untersuchung der Stabilität des Bohrschen Atommodelles auf die einer Gleichgewichtsanordnung zurückgeführt und damit den Anschluß an die Rechnungen von J. J. Thomson[1]) gewonnen, die dieser zur Stabilitätsuntersuchung seines Atommodelles ausgeführt hat. Wir können die dort angegebenen Rechnungen hier übertragen[2]), wenn wir die Winkelgeschwindigkeit ω, mit der der Elektronenring bei Thomson rotiert, durch Null und außerdem die Thomsonsche Anziehungskraft nach dem Mittelpunkt des Atoms $\frac{e^2 \nu}{b^3} r_\varkappa$, wobei ν die Anzahl der Ladungen der positiven Kugel und b deren Radius bedeuten, durch

$$\left(\frac{Ne^2}{r_\varkappa^2} - \frac{h^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{r_\varkappa^3} \right)$$

ersetzen. Thomson führt seine Stabilitätsuntersuchung mittels der Methode der kleinen Schwingungen durch, was auf dasselbe hinausläuft wie das Energiekriterium. Die von der Anziehung nach dem Mittelpunkt herrührende Kraft $\frac{e^2 \nu}{b^3} r_\varkappa$ liefert für die linearen Stabilitätsgleichungen den Beitrag $\frac{e^2 \nu}{b^3} \varrho_\varkappa$, während in unserem System dieser Beitrag durch Entwickeln von $\frac{Ne^2}{r_\varkappa^2} - \frac{h^2}{4\pi^2 m} \frac{1}{r_\varkappa^3}$ erhalten wird zu:

$$\varrho_\varkappa \left(-\frac{2Ne^2}{a^3} + \frac{3h^2}{4\pi^2 m} \cdot \frac{1}{a^4} \right),$$

wofür man auch mit Hilfe von Gleichung (1)

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **7**, 237, 1904.

2) Durch diesen Anschluß an die Rechnungen J. J. Thomsons ersparen wir uns die umständlichen Stabilitätsberechnungen, die bei Thomson etwa 12 Druckseiten ausmachen.

und Gleichung (2), in der $\tau = 1$ gesetzt ist, schreiben kann:

$$\frac{\varrho_\varkappa}{a^3}\left(N - \frac{3}{4}S\right)e^2,$$

so daß wir die Thomsonschen Stabilitätsberechnungen für Störungen der Elektronen in der Ringebene einfach auf unser Problem übertragen können, wenn wir die Winkelgeschwindigkeit ω, die Thomson in seinen Rechnungen mitführt, durch Null und außerdem $\frac{\nu e^2}{b^3}$ durch $\frac{e^2}{a^3}\left(N - \frac{3}{4}S\right)$ ersetzen. Wie man sich leicht überzeugen kann, läuft dieser Ersatz darauf hinaus, daß die dort[1]) mit A bezeichnete konstante Größe in unserem Fall um $\frac{N-S}{a^3}e^2$ vermehrt werden muß, so daß die dort[2]) angegebene Gleichung zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen q in unserem Fall die folgende Gestalt annimmt:

$$\left(\frac{N - \frac{1}{4}S}{a^3}e^2 + L_\varkappa - L_0 - mq^2\right)(N_0 - N_\varkappa - mq^2) = M_\varkappa^2,$$

die mit der Thomsonschen Gleichung bis auf die additive Konstante $\frac{N-S}{a^3}e^2$ des ersten Faktors der linken Seite übereinstimmt, wenn man ferner die Winkelgeschwindigkeit ω bei Thomson Null setzt. Als notwendige und hinreichende Stabilitätsbedingung läßt sich daraus ableiten

$$\left(\frac{N - \frac{1}{4}S}{a^3}e^2 + L_\varkappa - L_0\right)(N_0 - N_\varkappa) \geq M_\varkappa^2, \quad (10)$$

wobei das Gleichheitszeichen nur für die zur Drehung des Elektronenringes in sich gehörige Frequenz $q = 0$ Gültigkeit besitzt, bei der $N_0 - N_\varkappa$ ebenso wie $M_\varkappa$ gleich Null ist. Bei allen übrigen Hauptschwingungen des Elektronenringes, die sämtlich für 1 bis 6 Elektronen im Ring bei Thomson angegeben sind[3]), ist $N_0 - N_\varkappa > 0$ und $M_\varkappa^2 \geq 0$, so daß das Vorzeichen des ersten Faktors auf der linken Seite der Ungleichung (10) jedenfalls positiv sein muß, damit die Bedingung (10) erfüllt ist. Da dieser erste Faktor bei Thomson um $\frac{N-S}{a^3}e^2$ kleiner ist als in unserem Fall, und da Thomson bis $n = 5$ Elektronen im Ring Stabilität für Störungen in der Ringebene findet, während bei $n = 6$ der erste Faktor der unserer Ungleichung (10) bei Thomson entsprechenden Ungleichung für eine bestimmte Hauptschwingung negativ wird[1]), so können wir sicher sein, daß der Bohrsche Elektronenring für $n < 6$ auch stabil ist, wenn

$$N - S > 0. \quad (11)$$

Dabei beträgt S für die verschiedenen Anzahlen n von Elektronen im Ring[2]):

$$\begin{aligned} &S_1 = 0;\ S_2 = 1;\ S_3 = 2{,}3094;\ S_4 = 3{,}8284;\\ &S_5 = 5{,}5056;\ S_6 = 7{,}3094. \end{aligned} \quad (12)$$

Nehmen wir ein neutrales Atom, bei dem die Anzahl der positiven Ladungen N des Kernes gleich ist der Anzahl n der Elektronen im Ring, so ist die Ungleichung (11) erfüllt für $n = 1, 2, 3, 4$, so daß demnach mit Sicherheit festgestellt ist, daß der Bohrsche Elektronenring im neutralen Atom bis $n = 4$ Elektronen stabil ist. Ungleichung (11) ist dagegen beim neutralen Atom für $n > 4$ nicht mehr erfüllt, wie aus den Werten (12) hervorgeht. Da beim Thomsonschen Elektronenring für $n = 6$ der Ring in seiner Ebene labil wird, so trifft dasselbe beim Bohrschen Elektronenring von 6 Elektronen im neutralen Atom zu, da der erste Faktor der linken Seite der Ungleichung (10) um $N - S$, d. h. um $6 - 7{,}3094 = -1{,}3094$ größer ist als der entsprechende Faktor bei Thomson[3]), der schon negativ ist. Es kann sich jetzt nur noch um den Elektronenring von 5 Elektronen handeln, ob er noch zu den stabilen Anordnungen wie bei Thomson gehört oder schon zu den labilen. $N - S$ ist für $N = n = 5$ nach (12) gleich $-0{,}5056$, und man überzeugt sich leicht mit Hilfe der von Thomson aufgestellten Relationen für einen Ring von 5 Elektronen[4]), daß die in dem ersten Faktor der dortigen Gleichungen für q^2 additiv eingehende Größe $-0{,}5056$ die Stabilität nicht stört. Es ist damit bewiesen, daß der Bohrsche Elektronenring im neutralen Atom nur bis $n = 5$ stabil ist; zunächst allerdings nur für Störungen in der Ringebene; da aber Bohr[5]) gezeigt hat, daß er für die Störungen senkrecht zur Ringebene für $n < 8$ stabil ist, so ist er demnach bis $n = 5$ überhaupt gegen irgendwelche unendlich kleine Störungen stabil.

Es ist bemerkenswert, daß auch der Thomsonsche Elektronenring nur bis $n = 5$ Stabilität liefert. Da man aber beim Thomsonschen Atommodell durch räumliche Anordnung der Elektronenringe[6]) auch noch für größere Anzahlen von Elektronen stabile Anordnungen gefunden

1) l. c., S. 241.
2) l. c., S. 243.
3) l. c., S. 245 ff.

1) l. c., S. 251.
2) l. c., S. 238.
3) l. c., S. 251.
4) l. c., S. 249.
5) N. Bohr, Phil. Mag. (6) **26**, 482, 1913.
6) Siehe L. Föppl, Diss. Göttingen 1912.

hat, so dürfte es wahrscheinlich sein, daß man auch beim Bohrschen Atommodell auf demselben Wege weitere stabile Gebilde finden wird. Mehr als ein Elektronenring in derselben Ebene ist, wie Nicholson[1]) bemerkt hat, nicht möglich, so daß man in Analogie zu den höheren Anordnungen beim Thomsonschen Atommodell auch beim Bohrschen Modell räumliche Anordnungen wird untersuchen müssen.

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den Stabilitäten beim Thomsonschen und beim Bohrschen Elektronenring besteht darin, daß ersterer von der Anzahl der positiven Ladungen der Atomkugel unabhängig ist, während wegen Ungleichung (11) beim Bohrschen Atommodell ein positives Atom ($N > n$) unter Umständen mehr als 5 Elektronen im Ring stabil zu binden vermag.

Zum Schluß möchte ich noch auf eine Reihe von Arbeiten von J. W. Nicholson[2]) hinweisen, worin die Frequenzen des Rutherfordschen Atommodelles bei $N = 4$ positiven Ladungen des Kernes (Nebulium) senkrecht zur Ringebene untersucht werden. Die Verhältnisse der berechneten Frequenzen dieses Modelles stimmen bemerkenswert gut mit den Verhältnissen der Frequenzen überein, die in gewissen Sternspektren beobachtet werden und die bisher bei irdischen Elementen nicht gefunden wurden. Das gleiche gilt von einem in der Sonnenkorona beobachteten Element (Protofluorin), für das Nicholson ein Rutherfordsches Atommodell mit 5 Ladungen des Kernes vorschlägt und auch vorzügliche Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Frequenzenverhältnissen erzielt. Nicholson führt zwar in seiner Arbeit den Quantenansatz zum erstenmal ein, benützt ihn aber nicht so wie Bohr zur Definition der Stabilität. Unter Anwendung der Bohrschen Stabilitätsdefinition findet man nun, wie die obigen Ausführungen zeigen, daß wenigstens für die neutralen Atome die Stabilität des sogenannten Nebuliums und Protofluorins gesichert ist.

1) Phil. Mag. (6) **27**, 541, 1914 und Nature **93**, 268, 1914.

2) J. W. Nicholson, Monthly Notices of Royal Astr. Soc. **72**, 49, 139, 1911; 176, 677, 729, 1912.

Würzburg, 22. Juni 1914.

(Eingegangen 23. Juni 1914).

Die Massengitter des Kalkspates.

Von A. Johnsen.

Inhalt.

Die einfache Schiebung des Kalkspates. — Die einfache Schiebung des Kalkspates in einem Raumgitter. — Die Braggschen Atomgitter des Kalkspates. Minimum der Gitterzahl. Kongruenz der Gitter. Symmetrie der Anordnung und der Atome. Absolute Längen. — Die einfache Schiebung des Kalkspates in den Braggschen Atomgittern. — Die Massengitter des Kalkspates.

Die einfache Schiebung des Kalkspates.

Die einfache Schiebung des Kalkspates ($CaCO_3$, hexagonal rhomboedrisch-hemiedrisch) ist wie jede einfache Schiebung eine homogene Deformation[1]). Die beiden Kreisschnittsebenen K_1 und K_2 des Deformationsellipsoids sind $K_1 = (\bar{1}012)$ und $K_2 = (10\bar{1}1)$ und bilden den Winkel $\varphi = 70^0\,51^3/_4'$. K_1 ist die Gleitfläche, und jeder um die Strecke D von K_1 entfernte Punkt legt während der Schiebung einen Weg $W = sD$ zurück, wo s die „Größe der Schiebung" ist. Im Abstand 1 ist der Weg gleich

$$s = 2 \operatorname{ctg} \varphi = 0{,}694 = a - \frac{1}{a};$$

a, $\frac{1}{a}$, 1 sind die drei Haupthalbmesser des Deformationsellipsoids, welches durch die Schiebung aus einer mit dem Radius 1 beschriebenen Kugel hervorgeht;

$$a = \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2} = 1{,}406\,, \quad \frac{1}{a} = \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = 0{,}712.$$

Die durch die Radien a und $\frac{1}{a}$ definierte Ebene heißt „Ebene S der Schiebung" und ist $(1\bar{2}10)$; sie steht senkrecht auf K_1 und K_2. S ist die Symmetrieebene des Schiebungsvorganges, K_1 ist die Symmetrieebene des Schiebungseffektes.

Die einfache Schiebung des Kalkspates in einem Raumgitter.

Da durch die Schiebung der Kalkspat homogen deformiert wird, so muß auch sein Raumgitter homogen deformiert werden.

Es befinden sich aber, wie ich zeigte[2]), unter den unendlich vielen mit der Symmetrie des Kalkspates verträglichen Gittern im ganzen nur vier, welche durch die Schiebung homogen deformiert werden. Sämtliche hexagonal holoedrischen Gitter (gerade Säulen mit Winkeln von 60^0 und 120^0) erwiesen sich als unmöglich, weil sie in der Ebene $S = (1\bar{2}10)$ der Schiebung rechteckige Maschen besitzen. Möglich sind nur vier rhomboedrische Gitter, deren Elementarrhomboeder $\{10\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}012\}$, $\{2021\}$ oder $\{40\bar{4}1\}$ ist. Jedes dieser vier Symbole definiert ein Raumgitter nach seinen Winkeln und nach seiner Lage gegenüber dem

1) A. Johnsen, Jahrbuch d. Radioaktivität usw. **11**, 234, 1914.

2) A. Johnsen, Zeitschr. f. Kristallogr. **54**, 1914 (das betr. Heft ist im Erscheinen begriffen).

Spaltungsrhomboeder $\{10\bar{1}1\}$ des Kalkspates; z. B. bilden innerhalb des durch $\{10\bar{1}1\}$ bestimmten Gitters je acht Gitterpunkte die acht Ecken eines kleinen Spaltungsrhomboeders, so daß also viele einander kongruente und lückenlos parallel gestellte Spaltungsrhomboeder das eine jener vier möglichen Raumgitter darstellen. Die absolute Kantenlänge dieser Elementarrhomboeder bleibt hierbei zunächst ebenso unbekannt wie Form, Größe und Natur der die Gitterpunkte besetzenden Massenteilchen.

Nun ist soeben die Struktur des Kalkspates auch von anderer Seite und auf ganz anderem Wege untersucht worden; daher will ich jetzt beiderlei Resultate vergleichen.

Die Braggschen Atomgitter des Kalkspates.

W. L. Bragg[1]) hat nach der Laueschen Idee mit seinem und W. H. Braggs „X-Strahlenspektrometer" soeben die Anordnung der Atome im Kalkspat ermittelt. Bevor ich die Schiebung in den Braggschen Atomgittern des Kalkspates betrachte, will ich diese anschaulich fixieren, da W. L. Bragg seine Atomanordnung nicht auf ihre Raumgitternatur hin analysiert hat.

Minimum der Gitterzahl.

Will man die Braggsche Atomanordnung auf möglichst wenige Atomgitter zurückführen, so ergibt sich folgende Beschreibung. Die *Ca*-Atome bilden ein rhomboedrisches Gitter $\{\bar{2}021\}$, die *C*-Atome ein kongruentes Gitter, das gegen das *Ca*-Gitter um $2c$ in der Richtung der Hauptachse verschoben erscheint, wo c den üblichen Hauptachsenparameter des Kalkspates bedeutet. Die *O*-Atome bilden zwei einander kongruente hexagonal-holoedrische Gitter nach rhombischen Säulen, deren innere Winkel von 120° durch je eine Symmetrieebene des Kalkspates halbiert werden; die lange Rhombendiagonale mißt[2]) 2, die kurze also $2\sqrt{\frac{1}{3}}$, die Säulenkante, d. h. die vertikale Atomdistanz $\frac{8}{3}c$.

Beide *O*-Gitter sind in der Richtung irgendeiner zweizähligen Symmetrieachse um $^2/_3$ gegeneinander verschoben, in der Richtung der Hauptachse um $^4/_3 c$. Schließlich liegen die Rhomben der *O*-Atome in den gleichen (zur Hauptachse senkrechten) Ebenen (0001) wie die *C*-Atome, und zwar liegt jedes Rhombenzentrum des einen *O*-Gitters um $^1/_3$ nach rechts von einem *C*-Atom entfernt, jedes Rhombenzentrum des anderen *O*-Gitters um $^1/_3$ nach links von einem *C*-Atom entfernt. Fig. 1 zeigt die *Ca*-Atome als leere

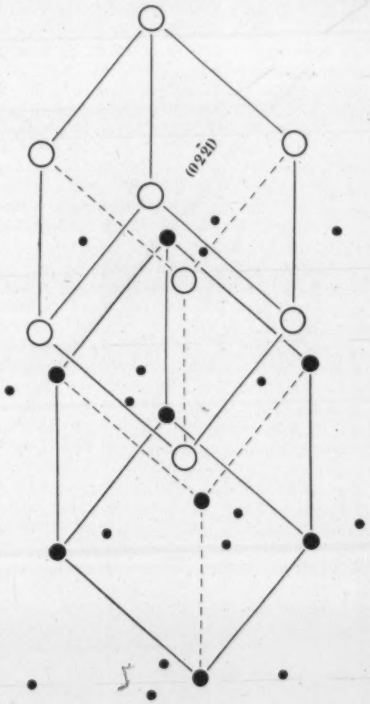


Fig. 1.

Kreise, die *C*-Atome als große volle Kreise und die *O*-Atome als kleine volle Kreise und repräsentiert die vier soeben geschilderten Elementarparallelepipede.

Die minimale Anzahl der Gitter ist also vier.

Kongruenz der Gitter.

Ist die genannte Atomanordnung homogen, so muß sie sich auf lauter kongruente und parallel ineinandergestellte Gitter zurückführen lassen. Das ist hier in der Tat der Fall. Die Anordnung stellt zehn kongruente und parallele Gitter mit dem Elementarrhomboeder $\{\bar{4}041\}$ dar, und zwar, der Formel $CaCO_3$ gemäß, 2 *Ca*-Gitter, 2 *C*-Gitter und 6 *O*-Gitter.

1) W. L. Bragg, Proceed. Roy. Soc. **89**, A. 468. London 1914.

2) Vorausgesetzt, daß man — wie üblich — die endlichen horizontalen Achsenschnitte des Elementarrhomboeders $\{\bar{2}021\}$ gleich eins setzt.

Die beiden *Ca*-Gitter sind parallel der Hauptachse um $4c$ gegeneinander verschoben und ebenso die beiden *C*-Gitter, während die beiden letzteren gegen die beiden ersteren um $2c$ parallel der Hauptachse verschoben sind. Die sechs *O*-Gitter zerfallen in zwei Gittertripel. Je ein Gitter des einen Tripels ist gegen das eine *C*-Gitter um $^2/_3$ in der positiven Richtung je einer zweizähligen Symmetrieachse verschoben; je ein Gitter des anderen Tripels ist gegen das andere *C*-Gitter um $^{-2}/_3$ in der negativen Richtung je einer zweizähligen Achse verschoben.

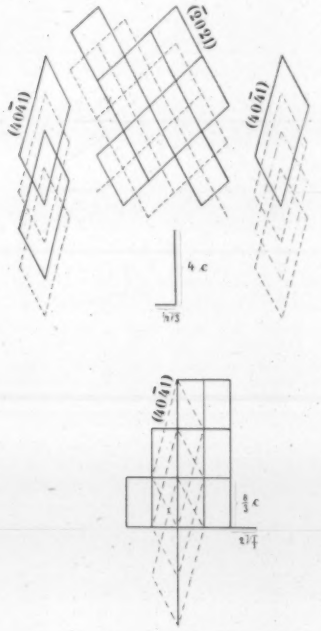


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt oben die Anordnung von *Ca*- und von *C*-Atomen in der Ebene $S = (1\bar{2}10)$ der Schiebung, und zwar im mittleren Teil aufgefaßt als die Spur eines *Ca*-Gitters $\{\bar{2}021\}$ und eines *C*-Gitters $\{2021\}$, links aufgefaßt als die Spur von zwei *Ca*-Gittern $\{4041\}$ und von zwei *C*-Gittern $\{40\bar{4}1\}$; die gestrichelten Parallelogramme mögen den *C*-Gittern, die ausgezogenen den *Ca*-Gittern angehören. (Oben rechts ist die Spur der *Ca*-, *Mg*- und *C*-Gitter $\{40\bar{4}1\}$ des Dolomit ($CaMgC_2O_6$) in der Ebene $\{1\bar{2}10\}$ dargestellt; sie ergibt sich aus der linken oberen Figur, wenn man die *Ca*-Atome des einen der beiden *Ca*-Gitter $\{40\bar{4}1\}$ durch *Mg*-Atome ersetzt; strich-punktiertes Parallelogramm.) Im Zentrum derselben Fig. 2 sieht man die endlichen Achsenschnitte des Elementarrhomboeders $\{40\bar{4}1\}$ auf Ordinate und Abszisse, nämlich $4c$ und $\frac{1}{2}\sqrt{3}$. Der unterste Teil der Fig. 2 zeigt die Spuren des einen Tripels von *O*-Gittern $\{40\bar{4}1\}$ auf der gleichen Ebene $(1\bar{2}10)$. Diese Spuren stellen rechteckige Maschen mit den Seiten $\frac{8}{3}c$ und $2\sqrt{\frac{1}{3}}$ dar. Die rechteckigen Spuren des anderen Tripels von *O*-Gittern liegen $^2/_3$ unter oder über der Zeichenebene; auf diese orthogonal projiziert, würden sie gegen obige Rechtecke um die halbe horizontale Rechteckseite horizontal verschoben erscheinen.

Jedes dieser beiden Tripel von rhomboedrischen *O*-Gittern $\{40\bar{4}1\}$ ist identisch mit einem der beiden hexagonal-holoedrischen *O*-Gitter der Fig. 1.

Symmetrie der Anordnung und der Atome.

Die ganze Braggsche Atomanordnung des Kalkspates hat folgende Symmetrie. In jedem *Ca*-Atom liegt ein Symmetriezentrum. Die drei Scharen zweizähliger Symmetrieachsen laufen durch die *C*-Atome, die dreizähligen Symmetrie- und sechszähligen Drehspiegelungsachsen durch alle *Ca*-Atome und durch alle *C*-Atome, ihre Drehspiegelungsebenen durch alle *Ca*-Atome. Die drei Scharen von Symmetrieebenen sind Gleitspiegelungsebenen und gehen durch alle *Ca*-Atome und durch alle *C*-Atome, ihre Translation beträgt $4c$ parallel der Hauptachse.

Die Symmetrie der Atome ist folgende. Jedes *Ca*-Atom besitzt eine dreizählige Symmetrieachse und ein Symmetriezentrum. Jedes *C*-Atom besitzt eine dreizählige Symmetrieachse und drei zweizählige Achsen; die *C*-Atome zerfallen in zwei enantiomorphe Gruppen. Die *O*-Atome besitzen je eine zweizählige Symmetrieachse und zerfallen ebenfalls in zwei enantiomorphe Gruppen.

Fig. 3 zeigt die Atomlagerung in zehn aufeinanderfolgenden massenführenden (0001)-Ebenen (senkrecht zur Hauptachse). Wie in Fig. 1 sind auch hier die *Ca*-Atome als leere Kreise, die *C*-Atome als große volle Kreise und die *O*-Atome als kleine volle Kreise gezeichnet.

Absolute Längen.

Das Elementarrhomboeder der zehn kongruenten Gitter $\{40\bar{4}1\}$ des Kalkspates hat einen

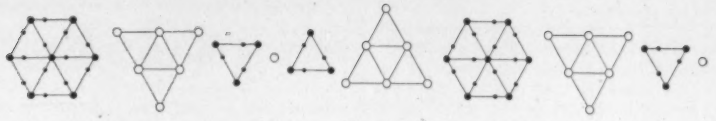


Fig. 3.

absoluten horizontalen Achsenabschnitt von 0,248 $\mu\mu$ Länge, einen vertikalen von $0{,}248 \times 4c$, wo $c = 0{,}85430$ die bekannte Konstante des Kalkspates ist, also 0,847 $\mu\mu$; die Kantenlänge beträgt 0,633 $\mu\mu$. An der Polecke beträgt der äußere Flächenwinkel $114^0 19'$, der innere Kantenwinkel $46^0 6'$.

Das Elementarrhomboeder $\{\bar{2}021\}$ der *Ca*-Atome sowie der *C*-Atome hat den gleichen horizontalen Achsenabschnitt wie $\{40\bar{4}1\}$, einen vertikalen Achsenschnitt von $0{,}248 \times 2c = 0{,}424\ \mu\mu$, eine Kantenlänge von 0,402 $\mu\mu$ und an der Polecke einen äußeren Flächenwinkel von $101^0 9'$ und einen inneren Kantenwinkel von $76^0 8'$.

Die einfache Schiebung des Kalkspates in den Braggschen Atomgittern.

Vergleicht man die Braggschen Atomgitter mit den vier rhomboedrischen Raumgittern $\{40\bar{4}1\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}012\}$ und $\{\bar{2}021\}$, welche die einzigen mit der Schiebung des Kalkspates verträglichen sind, so erkennt man, daß das *Ca*-Gitter $\{\bar{2}021\}$ sowie das *C*-Gitter $\{\bar{2}021\}$ in der Tat mit einem jener vier Gitter identisch ist. Das gleiche gilt von dem Gitter $\{10\bar{1}1\}$, welches alle *Ca*- und *C*-Atome zusammen bilden (Fig. 2, oben Mitte). Bei der Schiebung bleiben daher das *Ca*-Gitter, das *C*-Gitter und deren gegenseitige Lage erhalten. Was aber die *O*-Gitter betrifft, so würde zwar jedes einzelne der sechs *O*-Gitter $\{40\bar{4}1\}$ durch die Schiebung in sich selbst übergeführt werden, jedoch würde die gegenseitige Lage dieser sechs Gitter nach der Schiebung von derjenigen vor der Schiebung abweichen. Die Ursache hiervon ist, daß die Gesamtheit der *O*-Gitter in allen massenführenden Ebenen (1210) rechtwinklige Maschen besitzt, wie der untere Teil der Fig. 2 uns bereits zeigte; rektanguläre Gitter in $(1\bar{2}10)$ werden aber, wie oben erwähnt und a. a. O. bewiesen wurde, durch die Kalkspatschiebung nicht homogen deformiert. Andererseits müssen wir aber homogene Deformation der gesamten Anordnung fordern, weil durch die Schiebung keine einzige physikalische Eigenschaft des Kalkspates geändert wird.

Die Massengitter des Kalkspates.

Bei der Schiebung des Kalkspates legt also zwar jedes *Ca*-Atom und jedes *C*-Atom einen Weg zurück, der dem Abstande des betreffenden Atoms von der Gleitfläche proportional ist. Die Bewegung der *O*-Atome dagegen muß eine kompliziertere sein, wenn ihre Anordnung in sich selbst übergehen soll. Da nun, wie Fig. 3 zeigt, jedes *C*-Atom von drei *O*-Atomen dicht umgeben und das *Ca*-Atom fast $1^1/_2$mal so weit vom nächsten *O*-Atom entfernt ist als das *C*-Atom, so ist die einfachste und wahrscheinlichste Annahme die, daß bei der Schiebung je drei ein *C*-Atom dicht umgebende *O*-Atome translatorisch den gleichen Weg durchlaufen wie jenes *C*-Atom, wobei sie Drehungen um dieses letztere ausführen derart, daß ihre Lage nach der Schiebung zu derjenigen vor derselben spiegelbildlich in bezug auf die Gleitfläche K_1 ist. Hiernach schleppt jedes *C*-Atom die drei nächsten *O*-Atome bei der Schiebung mit sich. Das bedeutet aber, daß je ein *C*-Atom und drei *O*-Atome nicht nur räumlich, sondern auch physikalisch enger zusammengehören als die übrigen Atome.

Kurzum, der Kalkspat verhält sich bei der einfachen Schiebung so, als bestände er aus *Ca*-Ionen und CO_3-Ionen; die Schwerpunkte der *Ca*-Atome bilden ein rhomboedrisches Gitter $\{\bar{2}021\}$, die Schwerpunkte der CO_3-Radikale ein jenem kongruentes und paralleles.

Kiel, Mineralog. Institut.

(Eingegangen 27. Juni 1914.)

Die Röntgenspektren einiger Metalle.

Von Hermann Rohmann.

(Mit Tafel IX.)

Mit einem Röntgenspektroskop[1]) der früher beschriebenen Art habe ich die Spektren einiger Metalle aufgenommen, die hier reproduziert sind, und deren Herstellung ich kurz beschreiben möchte.

Die betreffenden Metalle wurden als Antikathodenmaterial in einer kleinen Röntgenröhre (Fig. 1) verwandt; die von ihnen ausgehende Strahlung fiel auf ein zylindrisch gebogenes

1) M. de Broglie u. F. A. Lindemann, Compt. Rend. No. 13, März 1914; H. Rohmann, diese Zeitschr. 15, 510, 1914.

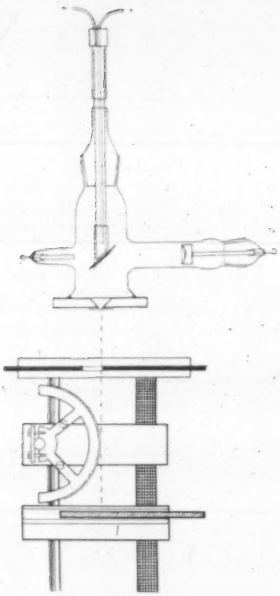


Fig. 1.

Glimmerblatt, das die darin enthaltenen verschiedenen Wellenlängen nach verschiedenen Stellen einer photographischen Platte reflektierte.

Der Antikathodenansatz der Röntgenröhre besitzt einen Schliff, in den ein wassergekühltes Messingrohr eingekittet ist. Auf dieses Rohr werden kleine Ansatzstücke aus Kupfer mit dem daran befestigten, zu untersuchenden Material aufgesetzt.

Die Vorderfläche der Röhre wird durch eine aufgekittete Messingplatte gebildet, in der ein etwa 1 mm breiter, 4 cm langer Schlitz angebracht ist. Der Schlitz ist mit dünnem Aluminiumblech verschlossen und dient als Spalt für die Spektrometeranordnung.

Diese besteht aus einer Art optischer Bank, auf der hintereinander eine Bleiblende, das gebogene Glimmerblatt und die photographische Platte justierbar aufgesetzt sind.

Das Glimmerblatt ist an zwei Kanten aufgeklebt auf ein Messinggerüst, wie es in Fig. 2 dargestellt ist; so daß eine möglichst vollkommene Zylinderform gewährleistet wird, und doch der bestrahlte Teil des Blattes frei liegt.

Der Durchmesser des Zylinders beträgt 11,9 cm.

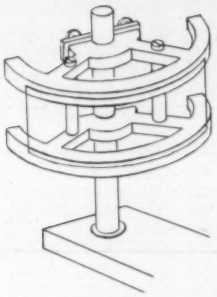


Fig. 2.

Die photographische Platte steht senkrecht zu den Strahlen, die den Zylinder tangieren, und so, daß sie selber nahezu den Zylinder tangierte bzw. ca. 5 cm Abstand von ihm hatte. Die Platte wird in eine Blechkassette eingesetzt, in deren Deckel eine mit schwarzem Papier verschlossene Öffnung geschnitten ist.

Die Röntgenröhre wurde mit einem 30-cm-Induktor mit Quecksilberunterbrecher betrieben; unter Vorschalten einer Funkenstrecke von 1—3 cm Länge. Während der Aufnahmen, die für die meisten Materialien $^1/_2$ bis 1 Stunde erforderten, mußte die Röhre dauernd mit der Gaedepumpe in Verbindung bleiben, da die Antikathodenmaterialien dauernd Gas abgaben. Da es kaum gelingt, die Stromstärke so einzuregulieren, daß für längere Zeit ein stationärer Zustand eintritt, so ist eine dauernde Überwachung nötig.

Die Härte der Röhre änderte sich bei dieser Art des Betriebes meist in so weiten Grenzen (1—12 cm Parallelfunkenstrecke), daß die verschiedensten Kathodenstrahlgeschwindigkeiten erzeugt wurden, so daß man ziemlich sicher annehmen kann, daß alle möglichen Linien erregt werden. (Nur bei Platin gab das verwandte Material so viel Gas ab, daß die Röhre dauernd weich blieb; die Intensität der kurzwelligen Linien ist daher viel kleiner geblieben als bei der früheren Aufnahme (vgl. l. c.), bei der eine technische Röhre verwandt wurde.)

Die Stromstärke durch das Rohr konnte für kurze Zeit auf 10 bis 25 Milliamp. gebracht werden, doch reicht die Wasserkühlung für solche Belastungen nicht aus. Für weitere Aufnahmen denke ich daher eine neue Röhre zu verwenden, die eine intensivere Kühlung gestattet, und mit deren Hilfe man dann vielleicht auch die Spektren der leicht schmelzenden oder verdampfenden Elemente aufnehmen kann.

Von den bis jetzt untersuchten Materialien sind in der Tafel reproduziert:

Ni Cu Zn Mo Ag Pt Au Th[1]) geordnet nach steigendem Atomgewicht.

Auf den Spektren ist die Stelle, wo die das Glimmerblatt streifenden Strahlen die Platte getroffen haben, durch einen Strich (bei o) markiert. Die verschiedenen Aufnahmen sind möglichst bei der gleichen Stellung von Platte und Spalt aufgenommen, so daß die verschiedenen Linien direkt vergleichbar sind.

Zur Bestimmung der absoluten Wellenlängen kann das Spektrum des Platins[2]) dienen, dessen Wellenlängen durch Reflexion an Steinsalz usw. öfters bestimmt wurden. (Über die Intensität der Linien vgl. oben.) Für Glimmer selbst ist die Art des Raumgitters noch nicht bestimmt.

Auf den Photographien treten immer neben den eigentlichen Spektrallinien, die sich durch ihre Schärfe und ihre zum Glimmerblatt parallele Richtung auszeichnen, noch eine Anzahl schief liegender Linien auf. Sie rühren her von Reflexionen an Molekülschichten, welche schief zur Oberfläche liegen.

Wie man namentlich bei *Zn* und *Au* sieht, gehen die Linien oft nur über einen Teil der Platte. Die genauere Untersuchung des Glimmerblattes zeigt nun, daß es nicht ganz gleichmäßig dick ist; man sieht vielmehr auf ihm einige feine Trennungslinien. Betrachtet man es im Natriumlicht, so erscheinen äquidistante Interferenzstreifen, parallel zur Mantellinie des Zylinders, die aber an den Trennungslinien etwas gegeneinander versetzt sind.

An der in Betracht kommenden Stelle des Glimmers lief eine solche Trennungslinie ungefähr durch die Mitte des Blattes. Die Röntgenaufnahmen zeigen, daß nur in der einen Hälfte die schiefen Molekülschichten reflektiert haben, und daß es sich um verschieden orientierte Kristallschichten, Zwillingsschichten, handeln muß.

Im übrigen sind die verschiedenen Spektren relativ einfach und lassen sich wohl zumeist im Sinne Moseleys[3]) deuten. (Die Molybdänaufnahme ist trotz 12 stündiger Exposition sehr schwach geblieben, so daß die Linien, um reproduzierbar zu sein, retuschiert werden mußten; sonst war das nur noch bei Silber erforderlich.)

Silber liefert, wie aus der gleichmäßigen Schwärzung der Platten hervorgeht, ein intensives kontinuierliches Spektrum.

Thorium zeigte übrigens bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen folgende merkwürdige Erscheinung. Wenn man, nachdem die Röhre einige Zeit in Betrieb war, die Antikathode um ein Stück verschiebt, so daß nun der Brennfleck auf eine neue Stelle fällt, dann leuchtet die Stelle, die vorher Brennfleck war, unter der schwachen Bestrahlung in sehr intensivem bläulichen Fluoreszenzlicht; viel stärker als der Brennfleck selber. Diese Wirkung hält längere Zeit an.

Straßburg i. Els., Physikalisches Institut, 14. Juni 1914.

(Eingegangen 16. Juni 1914.)

1) Metallisches Thorium und Molybdän, sowie verschiedene andere Materialien in reiner Form verdanke ich Herrn Prof. Wedekind, dem ich auch an dieser Stelle bestens dafür danken möchte.

2) Die *Pt*-Linie bei 31 mm gehört dem Spektrum 3. Ordnung, die bei 62 mm dem der 5. Ordnung an (wie auch bei der früher zitierten Aufnahme).

3) Phil. Mag. **26**, 1024, 1913 u. **27**, 703, 1914.

Lochkamera für Röntgenstrahlen.

Von Nicolai Uspenski.

(Mit Tafel X u. XI.)

Das von den Herren Laue, Friedrich und Knipping entdeckte Phänomen der Interferenz der Röntgenstrahlen hat die elektromagnetische Natur der *X*-Strahlen außer Zweifel gesetzt.

Daher ist es natürlich, daß man auch auf dem Gebiete der *X*-Strahlen nach solchen Erscheinungen sucht, die den Erscheinungen der gewöhnlichen Optik gleichkommen.

An dieser Stelle soll eine Reihe von Experimenten erwähnt werden, welche die Anwendbarkeit des Prinzips der Lochkamera auf die Röntgenstrahlen demonstrieren.

Der Gedanke, diese Versuche anzustellen, kam mir beim Anblick eines von Professor Dr. Wulff erhaltenen Röntgenogramms, dessen Zentralfleck deutlich die Konturen der Antikathode anfwies. Meine Vermutung, daß wir in diesem Falle eine mit Hilfe einer kleinen Öffnung erhaltene Photographie der Antikathode vor Augen haben, wurde von Prof. Wulff bestätigt, und überließ er es denn auch liebenswürdigst mir, die weiteren Versuche in dieser Richtung zu machen.

Die bei meinen Experimenten angewendeten Apparate waren folgendermaßen angeordnet.

Als Kamera diente ein Bleikasten der Art, wie man sie gewöhnlich bei Versuchen mit durch Kristalle durchgehenden Röntgenstrahlen verwendet, wobei ich den Strahlen ein einziges 2—3 mm breites, in ca. 2 mm dickes Blei gebohrtes Diaphragma in den Weg stellte.

Die Aufstellung des zu photographierenden Gegenstandes in entsprechender Entfernung von der Kamera fand auf optischem Wege mit Hilfe eines im Bleikasten befindlichen mattierten Glases statt.

Dieses wurde dann durch eine photographische Platte ersetzt, die sich in einer Metallkassette mit 0,2 mm dickem Aluminiumdeckel befand. Zur Beleuchtung diente eine mit 2—3 Milliampere belastete Müller-„Rapid"-Röhre mit wassergekühlter Platinantikathode.

Fig. 1[1]) stellt das oben erwähnte, mir liebenswürdigerweise von Prof. Wulff zur Verfügung gestellte Röntgenogramm dar. Es waren von Prof. Wulff durch ein rundes Diaphragma die Braggschen Spektrallinien, deren Aussehen nicht von der Form des Diaphragmas abhängt, photographiert. Der Zentralfleck des Röntgenogramms gibt die Form der Antikathode sehr deutlich wieder.

Fig. 2 und 3 sind nach einer Exposition von 15 Minuten erhaltene Photographien der ganzen Röhre, en face und unter einem stumpfen Winkel, also derart, daß die von dem Spiegel der Antikathode ausgehenden Strahlen nicht in die Kamera gelangen konnten.

Aus diesen Aufnahmen erhalten wir somit ein objektives Bild der Röntgenstrahlung der gesamten Röhre.

Bei Belastungen der Röhre von 5—6 Milliampere kann das Phänomen auch auf einem Fluoreszenzschirm beobachtet werden.

Bei bedeutend größeren Expositionen ist es möglich, auch mit Röntgenstrahlen beleuchtete Gegenstände auf oben beschriebene Weise zu photographieren. Die provisorisch ausgeführte Aufnahme 4 gibt die Möglichkeit, über die Intensität der von verschiedenen Körpern ausgehenden sekundären Röntgenstrahlen zu urteilen[2]).

Fig. 5 gibt eine Photographie der auf Fig. 4 durch Röntgenstrahlen abgebildeten Gegenstände wieder. Auf einem hölzernen, schwarz gestrichenen Tischchen stand eine hölzerne Säule, die ihrer Länge nach in drei Teile geteilt war: der obere Teil war mit *Sn* bedeckt, der mittlere mit *Pb* und der untere blieb frei.

Aus der Zeichnung (Fig. 6) ist die Anordnung des Versuches zu ersehen.

Zusammenfassung: Die oben beschriebenen Versuche sagen nichts Neues über die Natur der Röntgenstrahlen. Sie bestätigen nur die geradlinige Fortpflanzung derselben.

Im praktischen Sinne sind sie jedoch nicht ohne Bedeutung, da wir nach entsprechender Verfeinerung der Versuchsanordnung eine Methode bekommen, die Sekundärstrahlen zu untersuchen.

Das gesamte Röntgenstrahlungsbild der Röhre wird uns durch diese Versuche ganz klar.

1) Die Figuren 1—4 befinden sich auf Tafel X u. XI.
2) Fig. 4 stellt das negative Bild vor.

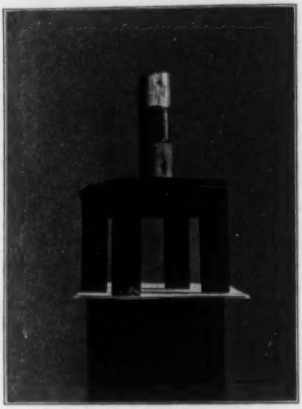
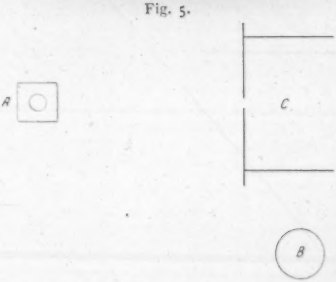


Fig. 5.



A = Tischchen und Säule. *B* = Röntgenröhre, *C* = Lochkamera, *AB* = 60 cm, *AC* = 35 cm.

Fig. 6.

Die Versuche wurden in dem Physikalischen Laboratorium des Moskauer Kommerz-Instituts ausgeführt. Den Herren Studenten A. Thal und A. Minakoff sage ich meinen herzlichen Dank für die beständige Hilfe bei der Arbeit.

Moskau, Kommerz-Institut.

(Eingegangen 13. Juni 1914.)

Die Verwendung getonter Photometerschirme zur Herstellung der sogenannten Kontrastwirkung in Photometern und als photometrisches Schwächungsmittel.

Von Arthur Boltzmann.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Normaleichungskommission in Wien.)

Lummer und Brodhun haben gezeigt, daß die Genauigkeit des Vergleichs der Helligkeit

zweier beleuchteter Felder bzw. deren Einstellung auf gleiche Helligkeit dadurch wesentlich erhöht wird, daß ein Teil jedes der beiden Felder um einen kleinen Betrag verdunkelt wird. Es wird dann auf gleichen Unterschied dieser verdunkelten Teile gegenüber dem hellen Teil des anderen Feldes eingestellt. Die exakte Durchführung dieses Prinzips erfordert eine entsprechende optische Einrichtung des Photometers. Auf einfache Weise läßt sich jedoch in jedem Gleichheitsphotometer die Kontrastwirkung zur Anwendung bringen, wenn man den Gipsschirm vertikal in zwei Teile teilt, von denen auf der rechten Seite der obere, auf der linken Seite der untere Teil etwas grau gefärbt ist.

Wird das kreisrunde oder ovale Photometerfeld durch die vertikale Mittellinie in die rechte und linke Hälfte geteilt, welche von den entsprechenden Seiten beleuchtet sind, so ist dann die obere Hälfte des rechten Feldes dunkel und ebenso die untere des linken. Da der Gipsschirm im Photometer nicht scharf gesehen wird, ist allerdings die horizontale Trennungslinie unscharf. Die photometrische Einstellung erfolgt jedoch nur an der vertikalen scharfen Trennungslinie.

Um die mit einer derartigen Kontrastvorrichtung erreichbare Beobachtungsgenauigkeit zu untersuchen, wurden mittels eines Lummer-Brodhunschen Photometers vergleichende Beobachtungen angestellt. Statt des weißen Gipsschirmes konnte ein passender Metallrahmen in den Photometerkopf geschoben werden, in den ein kreisförmiger Schirm eingespannt war. Zur Herstellung der Schirme diente ein photographisches Entwicklungspapier. Das Grautönen der einen Hälfte wurde durch Belichten unter Abdecken des weiß zu bleibenden Teiles bewirkt. Die entwickelten Papiere wurden nun auf die beiden Seiten von schwarzem Papier so aufgeklebt, daß sich die Trennungslinien des getonten und weißen Teiles genau deckten. Es wurden mehrere Kontraststärken untersucht, die in der Tabelle in Prozenten angegeben sind.

Die Helligkeit des beleuchteten Feldes betrug zwei Lux. Die Beleuchtung der beiden Seiten des Photometerschirmes erfolgte durch eine Glühlampe, deren Licht mittels zweier Spiegel in den Photometerkopf geworfen wurde. Die Länge des Weges der Lichtstrahlen von der Lampe bis zu den Seitenflächen des Photometerschirmes betrug 1,5 m. Während der eine Beobachter die photometrischen Einstellungen zu machen hatte, las diese ein anderer Beobachter mittels eines Fernrohres an der Skala der Photometerbank ab. Der zweite Beobachter hatte auch die Aufgabe, den Lampenstrom mittels eines Kompensationsapparats und entsprechender Regulierwiderstände konstant zu erhalten.

Es wurden immer zehn Einstellungen hintereinander gemacht. In der folgenden Tabelle sind die mittleren Fehler der einzelnen Beobachtungen in Prozenten, von solchen Beobachtungsreihen von je zehn Beobachtungen angeführt. Die verschiedenen photometrischen Einrichtungen wurden abwechselnd verwendet. An den Beobachtungen beteiligten sich die Herren Dr. G. Dimmer, Dr. A. Basch, Dr. A. Wellik und der Verfasser.

Photometer	Lummer-Brodhun		Geteilte Photometerfelder				
	ohne Kontrast	mit Kontrast	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Kontraststärke in Proz.		6,82	3,42	6,15	6,70	7,12	11,82
Dimmer	0,30	0,52					
	0,66	0,42					
	0,70	0,39		0,29	0,31	0,45	0,28
	0,49	0,25	0,23	0,45	0,35	0,50	0,62
Mittel	0,54	0,39	0,23	0,37	0,33	0,47	0,45
Wellik		0,17					
	0,37	0,18					
	0,28	0,29					
	0,17	0,13	0,25	0,19	0,12	0,29	0,26
	0,09	0,20	0,11	0,14	0,07	0,22	0,27
Mittel	0,23	0,19	0,18	0,16	0,09	0,25	0,26
Boltzmann	0,50	0,19					
	0,49	0,22					
	0,59	0,17					
	0,43	0,23	0,38	0,18	0,26	0,49	0,60
	0,34	0,27	0,34	0,41	0,31	0,27	0,31
Mittel	0,47	0,22	0,36	0,29	0,28	0,38	0,45
Basch	1,02	0,29					
	1,07	0,51					
	0,72	0,16					
	0,77	0,28	0,51	0,64	0,76	0,62	0,66
	1,00	0,54	0,77	0,95	0,59	0,94	1,58
Mittel	0,92	0,36	0,64	0,79	0,67	0,78	1,12

Überblickt man die Tabelle, so fällt auf, daß die mittleren Fehler der Beobachtungen des Herrn Dr. Basch besonders bei den geteilten Feldern wesentlich größer sind, als die der anderen Beobachter. Es zeigt dies, daß bei speziellen Personen die Beobachtungsgenauigkeit von der Anordnung der Felder abhängen kann. Wahrscheinlich hat man es hier mit einer exzeptionellen Eigenschaft der Augen oder des Sehvermögens des genannten Beobachters zu tun, Es sollen daher seine Beobachtungen bei dem Vergleich der Kontrastvorrichtungen, bei dem wir uns auf die Beobachtungen der wahr-

scheinlich normalen Augen beschränken wollen, nicht herangezogen werden.

Als Mittelwert der Beobachtungen der Herren Dimmer, Wellik und Boltzmann ergibt sich:

Lummer-Brodhun ohne Kontrast	mit Kontrast	Geteilte Felder Nr. 3
0,41	0,27	0,23

Nimmt man von den drei Beobachtern das Mittel der an den geteilten Feldern Nr. 2, 3 und 4 gemachten Beobachtungen, so ergibt sich 0,29 als mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung. Für diese Beobachter ist also die Beobachtungsgenauigkeit bei dem durch die geteilten Felder hervorgerufenen Kontrast faktisch die gleiche, wie beim richtigen Lummer-Brodhunschen Kontrastphotometer.

Ursprünglich war die beschriebene Kontrastvorrichtung für das Stiglersche Binokularphotometer gedacht. In Ermangelung eines solchen Photometers konnte ich bisher keine diesbezüglichen Versuche anstellen. Da sich jedoch inzwischen die Firma Franz Schmidt & Haensch in Berlin bereit erklärt hat, auf meine Anregung hin ein Stiglersches Binokularphotometer zu bauen, das analog dem Bechsteinphotometer für Kontrast eingerichtet ist, hoffe ich demnächst über Genauigkeitsversuche mit diesem Photometer berichten zu können.

Die Methode, statt des rein weißen Gipsschirmes grau getonte oder gefärbte Schirme zu verwenden, kann man auch zu anderen Zwecken mit Vorteil zur Anwendung bringen. Läßt man eine Seite vollkommen weiß und gibt der anderen Seite einen grauen Ton, so kann man letzteren als photometrisches Schwächungsmittel verwenden. Andererseits kann man obige Methode, worauf mich Herr Dr. R. Stigler aufmerksam gemacht hat, auch zur Bestimmung des relativen diffusen Reflexionsvermögens verschiedener Flächen, besonders dunklerer Tönung verwenden. (Eingegangen 8. Juni 1914.)

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Chlors.

Von Hermann Schmidt.

Die Mitteilung des Herrn Partington[1]), „Eine Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen des Chlors usw." veranlaßt mich, auf eine von mir früher benutzte Methode zur Messung der Schallgeschwindigkeit in Gasen hinzuweisen. Die in einem Gasvolumen, das in eine etwa 50 cm lange Glasröhre von 4 cm Durchmesser eingeschlossen war, erregten Schallwellen wurden durch Ionisation des Gases sichtbar gemacht. An Stellen maximaler Druckerniedrigung trat eine Farbenerscheinung auf, die sich wesentlich von der an Stellen größten Druckes unterschied, und somit war eine Messung von λ möglich. Die Größe und Art dieses Unterschiedes ist bei einem bestimmten Gas von den jeweiligen Druck- und Temperaturumständen abhängig.

Vor der Kundtschen Methode bietet der angegebene Weg dadurch einen kleinen Vorteil, daß die sich bewegenden Massen kleiner sind und die Darstellung der Welle deshalb exakter wird.

(Eingegangen 25. Juni 1914.)

1) Vgl. diese Zeitschr. 15. 601, 1914.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Lemberg Dr. Witold Rybczynski für theoretische Physik, an der Universität Wien Dr. Hugo Sirk für Physik, an der Universität Berlin Professor Dr. Wilhelm Schweydar für Geophysik, an der Universität Straßburg Dr. J. Parnas für Physiologische Chemie, an der Technischen Hochschule Aachen Professor Dr. Karl Schreber (bisher in Greifswald) für Physik.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Innsbruck Dr. Friedrich Edler v. Lerch zum ord. Professor der Experimentalphysik ebenda, Professor Elmer P. Kohler an der Harvard University in Cambridge Mass. zum Abbott und James Lawrence Professor der Chemie an derselben Hochschule, der a. o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Paul Koebe zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Jena, der Privatdozent der Chemie an der Bergakademie Clausthal Dr. Werner Mecklenburg zum ständigen Mitarbeiter an der Kaiserlichen Materialprüfungsanstalt in Berlin-Lichterfelde.

Verliehen: Dem Privatdozenten für Physik an der Universität Breslau Dr. Rudolf Ladenburg, sowie dem Observator am Geodätischen Institut Potsdam Dr. Wilhelm Schweydar der Titel Professor, den Professoren der darstellenden Geometrie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Stanislaus Jolles und Dr. Georg Scheffers, sowie dem Professor für Eisenbahnmaschinenbau, Eisenbahnbetrieb und Signalwesen ebenda Johannes Obergethmann und dem etatsmäßigen Professor an der Technischen Hochschule Breslau Honorarprofessor für Physikalische Chemie an der Universität Breslau Dr. Rudolf Schenck der Titel Geh. Regierungsrat.

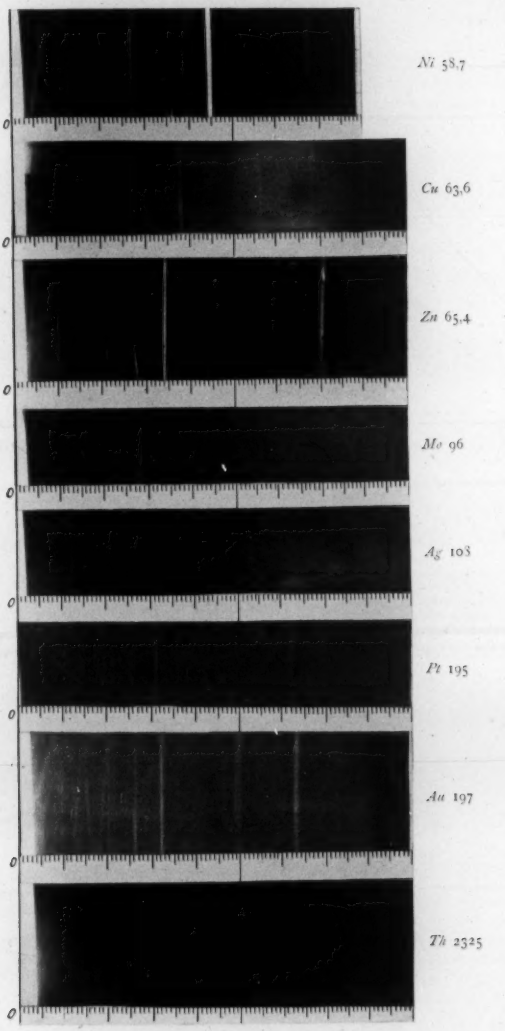
Gestorben: Der Professor für angewandte Chemie am Institut industriel du Nord de la France in Lille Jean Baptiste Lacombe, der Professor für Chemie insbesondere für Purpurforschung Dr. Augustin Letellier in Caën, der Meteorologe und Direktor der Privatsternwarte der Kölnischen Zeitung Professor Dr. Hermann J. Klein, der ord. Professor für analytische Chemie an der Universität Lille Monnet.

Gesuche.

Physiker, Dr.,

Univ.-Assistent, vielseitig ausgebildet, mit mehrsemestriger Assistentenpraxis, Staatsexamen auch in Chemie, mit besonderem Interesse für elektrische und elektronenoptische Arbeiten jeder Art, wünscht sich zum Wintersemester zu verändern. Anfragen unter **S. H. 415** an die Expedition dieser Zeitschrift erbeten.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. Hans Busch in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



H. Rohmann, Die Röntgenspektren einiger Metalle.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

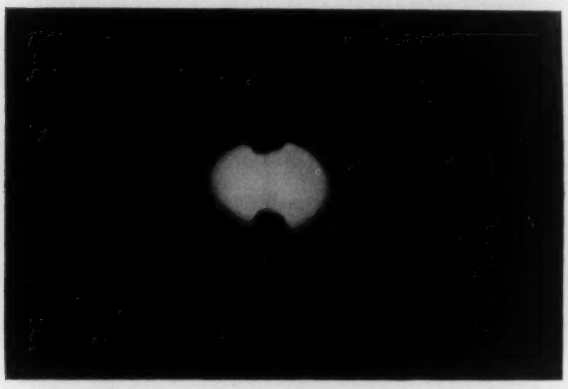


Fig. 1.

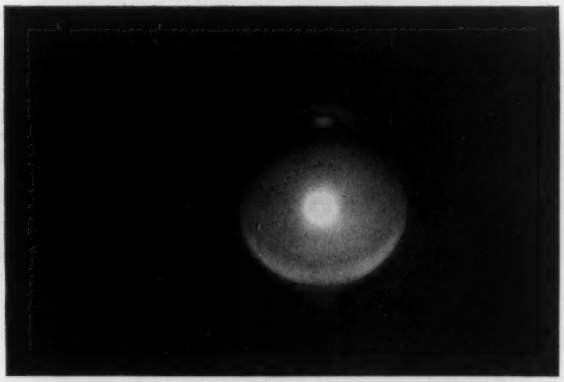


Fig. 2.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Fig. 3.

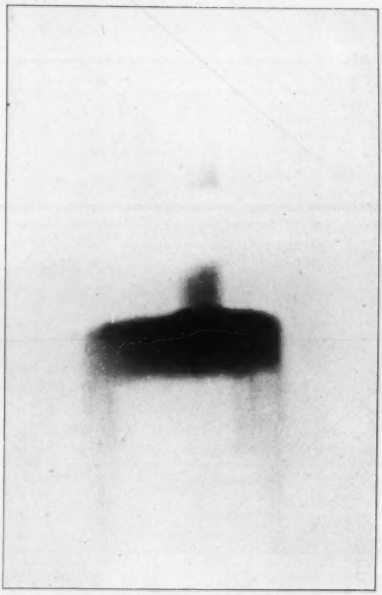


Fig. 4.